



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application:

2000年 7月26日

出 願 番 号
Application Number:

特願2000-231370

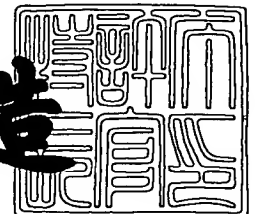
出 願 人
Applicant(s):

株式会社日本触媒

2001年 6月26日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3056735

【書類名】 特許願

【整理番号】 K6938

【提出日】 平成12年 7月26日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 C07B 61/00
C07C211/00

【発明の名称】 高分子架橋体およびその製造方法並びに使用方法および
架橋剤

【請求項の数】 7

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府吹田市西御旅町 5 番 8 号 株式会社日本触媒内

【氏名】 平野 喜章

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府吹田市西御旅町 5 番 8 号 株式会社日本触媒内

【氏名】 山本 浩史

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府吹田市西御旅町 5 番 8 号 株式会社日本触媒内

【氏名】 森田 武彦

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府吹田市西御旅町 5 番 8 号 株式会社日本触媒内

【氏名】 久保 貴文

【特許出願人】

【識別番号】 000004628

【氏名又は名称】 株式会社日本触媒

【代理人】

【識別番号】 100080034

【弁理士】

【氏名又は名称】 原 謙三

【電話番号】 06-6351-4384

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003229

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9711292

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

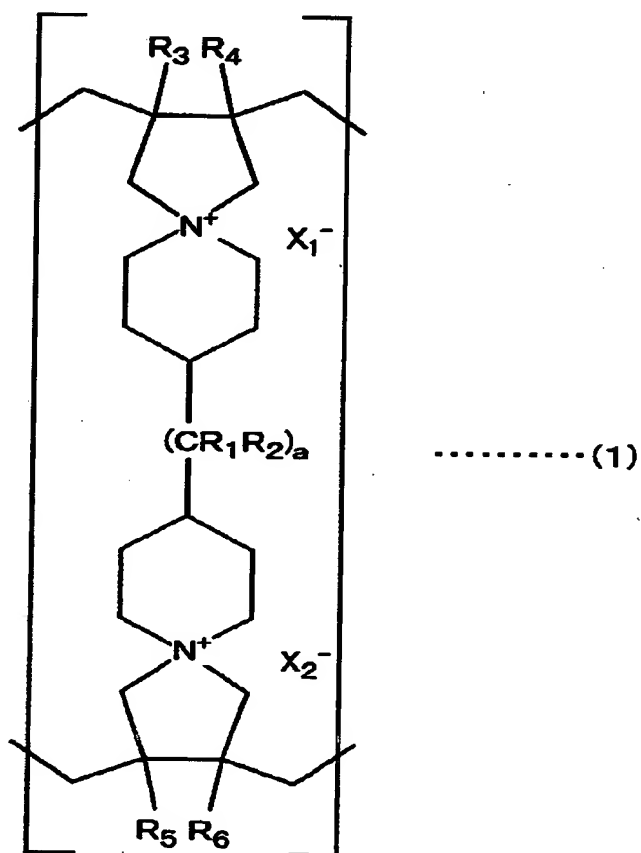
【発明の名称】 高分子架橋体およびその製造方法並びに使用方法および架橋剤

【特許請求の範囲】

【請求項1】

3級アミンおよび／または4級アンモニウム塩を含有する高分子架橋体であって、一般式(1)

【化1】

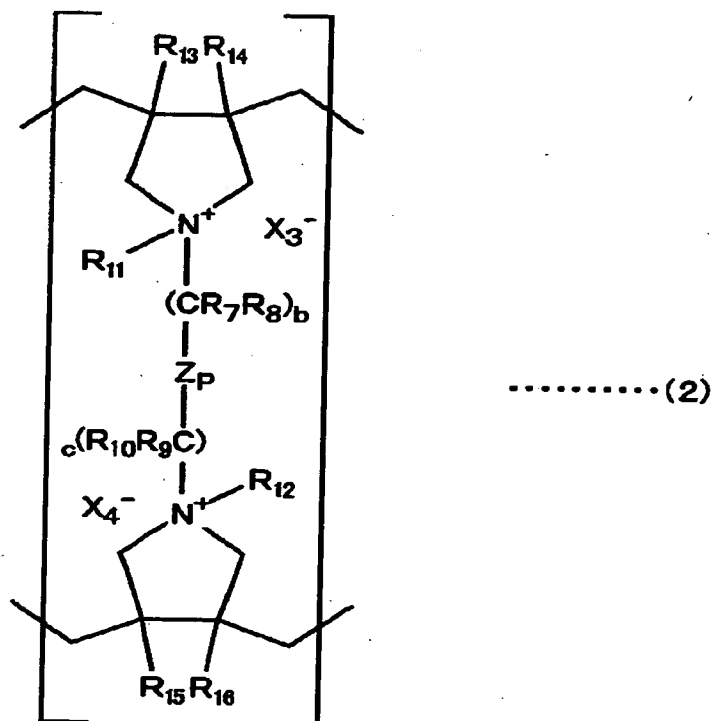


(式中、 R_1 および R_2 は各繰り返し単位内並びに各繰り返し単位毎にそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基、または水酸基を表し、 R_3 、 R_4 、 R_5 、および R_6 はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、メチル基、またはエチル基を表し、 X_1^- および X_2^- はハロゲン化物イオンまたは有機酸、無機酸のアニオンを表し、 a は0～10の整数を表す)で表される架橋構造を少なくとも1つ有することを特徴とする高分子架橋体。

【請求項2】

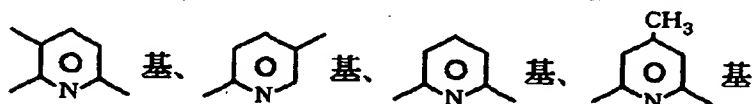
3級アミンおよび／または4級アンモニウム塩を含有する高分子架橋体であって、一般式(2)

【化2】



(式中、 R_7 、 R_8 、 R_9 、および R_{10} は各繰返し単位内並びに各繰返し単位毎にそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基、または水酸基を表し、 R_{11} および R_{12} はそれぞれ独立して炭素数1～10のアルキル基を表し、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 、および R_{16} はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、メチル基、またはエチル基を表し、 X_3^- および X_4^- はハロゲン化物イオンまたは有機酸、無機酸のアニオンを表し、 b および c はそれぞれ独立して0～10の整数を表し、 p は0または1を表すとともに $b+c+p \geq 1$ の関係を満たし、

Z は-NH-基、-N(CH₃)-基、-NH-(CH₂)₃-NH-基、
-NH-(CH₂)₄-NH-基、-O-基、-C(OH)-基、
-O-CH₂-C(CH₃)₂-CH₂-O-基、
-O-(CH₂)₂-(O-CH₂-CH₂)_n-O-基、-N-基、



を表し、 n は0以上の整数を表す)

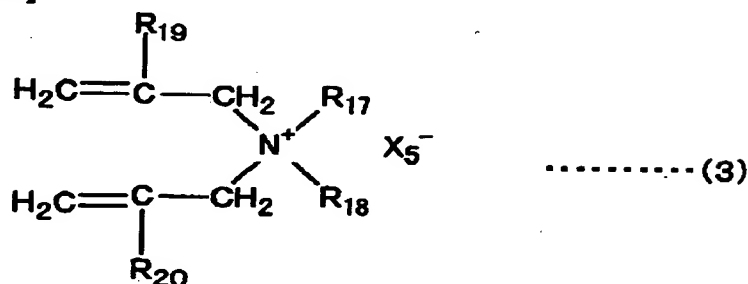
で表される架橋構造を少なくとも1つ有することを特徴とする高分子架橋体。

【請求項 3】

請求項 1 記載の高分子架橋体の製造方法であって、

一般式 (3)

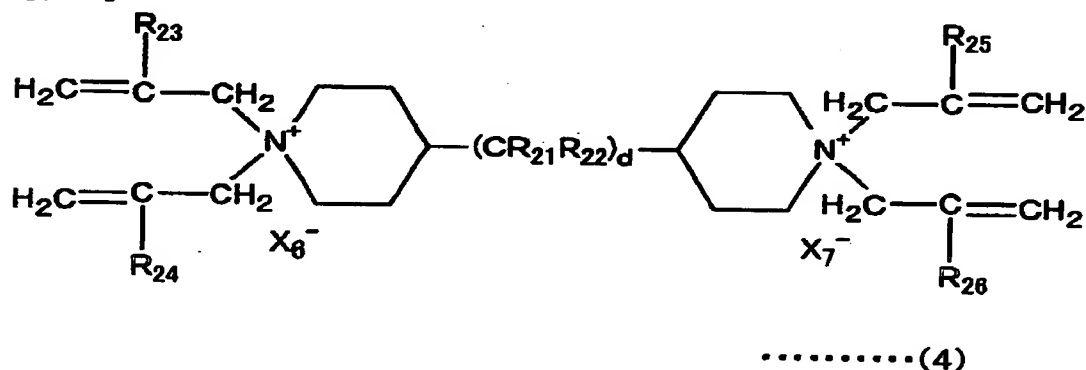
【化 3】



(式中、 R_{17} および R_{18} はそれぞれ独立して炭素数 1～10 のアルキル基を表し、 R_{19} および R_{20} はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、メチル基、またはエチル基を表し、 X_5^- はハロゲン化物イオンまたは有機酸、無機酸のアニオンを表す)

で表される単量体と、一般式 (4)

【化 4】



(式中、 R_{21} および R_{22} は各繰り返し単位内並びに各繰り返し単位毎にそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1～10 のアルキル基、または水酸基を表し、 R_{23} 、 R_{24} 、 R_{25} 、および R_{26} はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、メチル基、またはエチル基を表し、 X_6^- および X_7^- はそれぞれ独立してハロゲン化物イオンまたは有機酸、無機酸のアニオンを表し、 d は 0～10 の整数を表す)

で表される単量体とを含む単量体成分を懸濁重合する工程を含むことを特徴とす

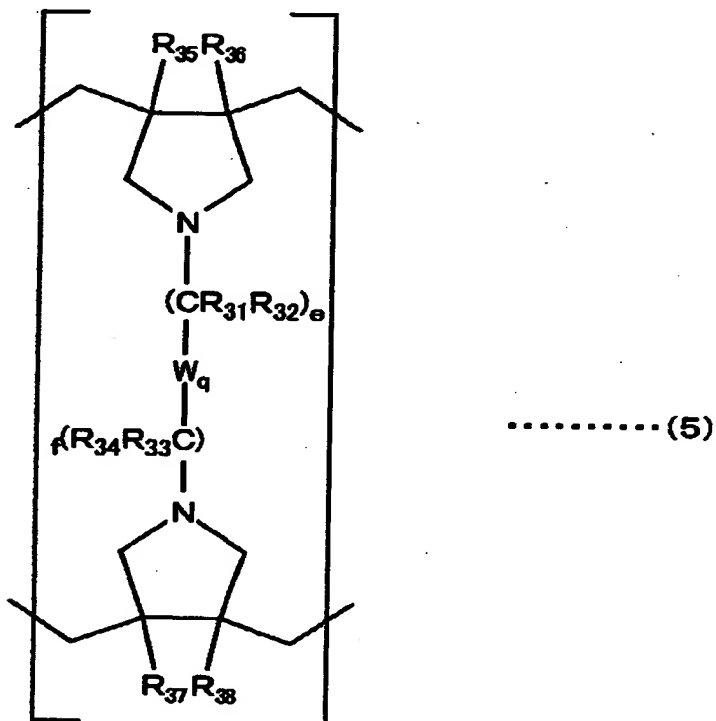
る高分子架橋体の製造方法。

【請求項4】

請求項2記載の高分子架橋体の製造方法であって、

3級アミンおよび／または4級アンモニウム塩を含有し、かつ、一般式(5)

【化5】



(式中、 R_{31} 、 R_{32} 、 R_{33} 、および R_{34} は各繰返し単位内並びに各繰返し単位毎にそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基、または水酸基を表し、 R_{35} 、 R_{36} 、 R_{37} 、および R_{38} はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、メチル基、またはエチル基を表し、 e および f はそれぞれ独立して0～10の整数を表し、 q は0または1を表すとともに $e+f+q \geq 1$ の関係を満たし、 W は-NH-基、-N(CH₃)-基、-NH-(CH₂)₃-NH-基、-NH-(CH₂)₄-NH-基、-O-基、-C(OH)-基、-O-CH₂-C(CH₃)₂-CH₂-O-基、-O-(CH₂)₂-(O-CH₂-CH₂)_m-O-基、-N $\begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \diagdown \diagup \end{array}$ -N-基、



を表し、 m は0以上の整数を表す)

で表される架橋構造を少なくとも1つ有する高分子架橋体を4級化することの特徴とする高分子架橋体の製造方法。

【請求項5】

請求項1または2記載の高分子架橋体を、イオン交換反応に使用することを特徴とする高分子架橋体の使用方法。

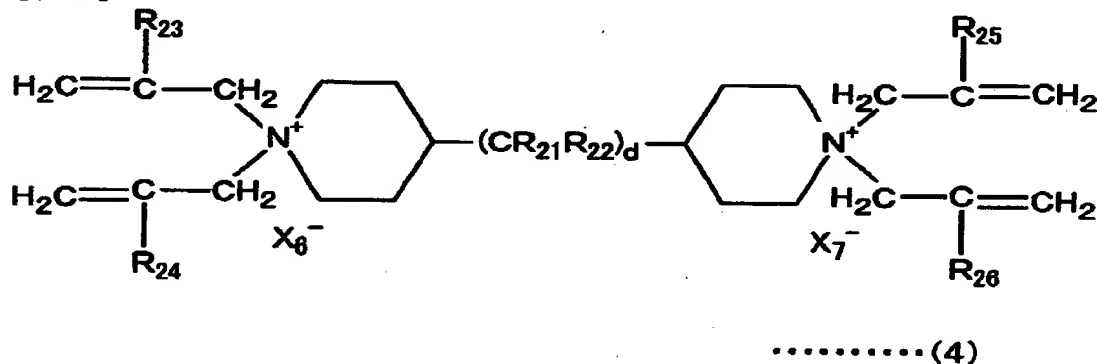
【請求項6】

請求項1または2記載の高分子架橋体を、活性水素含有化合物中の活性水素を活性化する活性化用触媒として使用することを特徴とする高分子架橋体の使用方法。

【請求項7】

一般式(4)

【化6】



(式中、 R_{21} および R_{22} は各繰り返し単位内並びに各繰り返し単位毎にそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基、または水酸基を表し、 R_{23} 、 R_{24} 、 R_{25} 、および R_{26} はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、メチル基、またはエチル基を表し、 X_6^- および X_7^- はそれぞれ独立してハロゲン化物イオンまたは有機酸、無機酸のアニオンを表し、 d は0～10の整数を表す)

で表される構造を有することを特徴とする架橋剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、3級アミンおよび／または4級アンモニウム塩を含有する高分子架橋体であって、少なくとも1つの架橋部位として4級アンモニウム塩構造を含む

架橋構造を有する高分子架橋体およびその製造方法並びに使用方法および該高分子架橋体の製造に用いられる架橋剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

強塩基性イオン交換樹脂の大半はスチレン系である。その製造方法は、例えば、スチレンとジビニルベンゼンとを懸濁重合にて球状化してポリースチレンージビニルベンゼン架橋体（スチレンージビニルベンゼン共重合体の架橋体）を合成し、次にルイス酸等を用いて該架橋体をクロロメチル化し、続いてアミン（3級アミン）等を付加させて製造するものである。

【0003】

このような強塩基性イオン交換樹脂は、全pH領域でイオン交換反応を行うことができるため好適に使用される。ところで、実際にイオン交換反応に寄与するのは付加されたアミンの部位（より一般には、3級アミンより誘導される4級アンモニウム塩）であるため、上記の強塩基性イオン交換樹脂による該アミンの安定的な保持は極めて重要な課題である。そして、該課題に関しては、（a）スパーサーとしてのクロロメチル化剤を選択することで強塩基性イオン交換樹脂からのアミンの脱離を低減する方法および／または（b）強塩基性イオン交換樹脂の分子量自体を増大させることで一定量以上のアミンを確実に保持する方法等を用いてなる好適な強塩基性イオン交換樹脂がすでに実現されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記例示の強塩基性イオン交換樹脂においては、4級アンモニウム塩（OH型）の熱分解は本質的に避けられず、高温下で使用されると強塩基性イオン交換樹脂の性能が低下するという問題がある。すなわち、耐用使用温度（言い換えれば、耐熱分解性）が従来のものと比較して向上されてなる強塩基性のイオン交換体を提供することが出来れば、その用途が大きく広がることが期待される。

【0005】

本発明は、上記問題点を解決するためになされたものであって、その目的は、

少なくとも1つの架橋部位として4級アンモニウム塩構造を含む架橋構造を有し、3級アミンおよび／または4級アンモニウム塩を含有する耐熱分解性に優れた新規な高分子架橋体およびその製造方法並びに使用方法を提供することにある。また、本発明の他の目的は、上記高分子架橋体の製造に好適に用いられる新規な架橋剤を提供することにある。

【 0 0 0 6 】

【課題を解決するための手段】

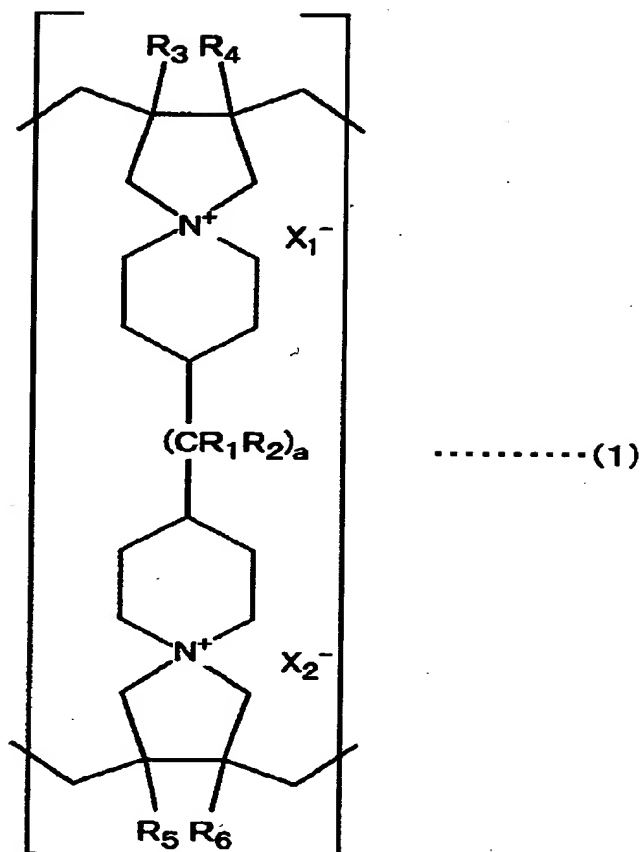
本願発明者等は、上記の目的を達成すべく鋭意検討した結果、3級アミンおよび／または4級アンモニウム塩を含有する高分子架橋体であって、少なくとも1つの架橋部位として、4級アンモニウム塩構造を含む、特定の新規な架橋構造を有する高分子架橋体が、耐熱分解性に優れ、優れたイオン交換能、および、活性水素を活性化させる反応における優れた触媒活性を示すことを見出して、本発明を完成させるに至った。

【 0 0 0 7 】

即ち、本発明の請求項1記載の高分子架橋体は、上記の課題を解決するために、3級アミンおよび／または4級アンモニウム塩を含有する高分子架橋体であって、一般式(1)

【0008】

【化7】



【0009】

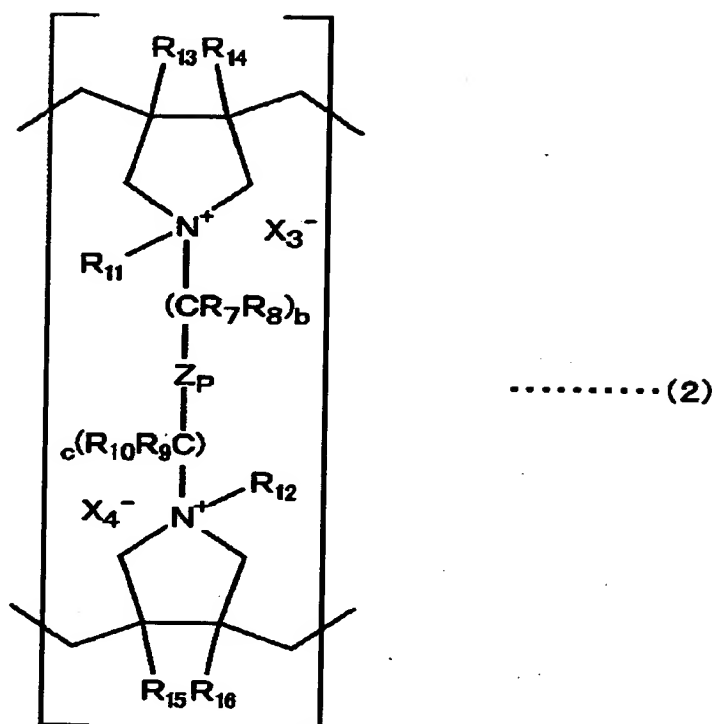
(式中、 R_1 および R_2 は各繰り返し単位内並びに各繰り返し単位毎にそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基、または水酸基を表し、 R_3 、 R_4 、 R_5 、および R_6 はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、メチル基、またはエチル基を表し、 X_1^- および X_2^- はハロゲン化物イオンまたは有機酸、無機酸のアニオンを表し、 a は0～10の整数を表す)で表される架橋構造を少なくとも1つ有することを特徴としている。

【0010】

また、本発明の請求項2記載の高分子架橋体は、上記の課題を解決するために、3級アミンおよび／または4級アンモニウム塩を含有する高分子架橋体であって、一般式(2)

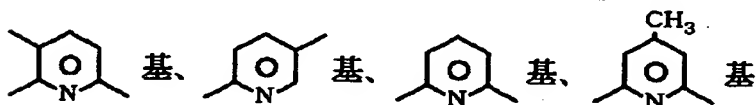
【0011】

【化 8】



(式中、 R_7 、 R_8 、 R_9 、および R_{10} は各繰返し単位内並びに各繰返し単位毎にそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基、または水酸基を表し、 R_{11} および R_{12} はそれぞれ独立して炭素数1～10のアルキル基を表し、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 、および R_{16} はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、メチル基、またはエチル基を表し、 X_3^- および X_4^- はハロゲン化物イオンまたは有機酸、無機酸のアニオンを表し、 b および c はそれぞれ独立して0～10の整数を表し、 p は0または1を表すとともに $b+c+p \geq 1$ の関係を満たし、

Z は-NH-基、-N(CH₃)-基、-NH-(CH₂)₃-NH-基、
-NH-(CH₂)₄-NH-基、-O-基、-C(OH)-基、
-O-CH₂-C(CH₃)₂-CH₂-O-基、
-O-(CH₂)₂-(O-CH₂-CH₂)_n-O-基、-N \bigcirc N-基、



を表し、 n は0以上の整数を表す)

【0012】

で表される架橋構造を少なくとも1つ有することを特徴としている。

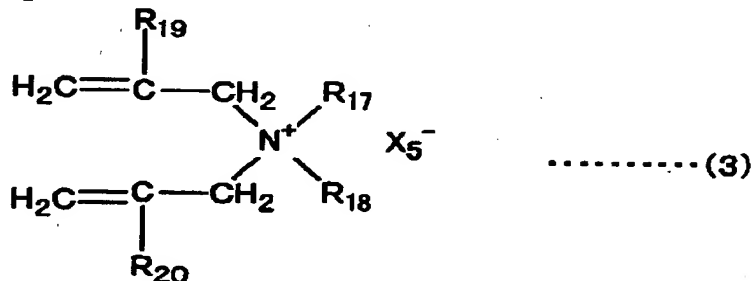
【0013】

本発明の請求項3記載の高分子架橋体の製造方法は、上記の課題を解決するた

めに、3級アミンおよび／または4級アンモニウム塩を含有し、かつ、上記一般式(1)で表される架橋構造を少なくとも1つ有する高分子架橋体の製造方法であって、一般式(3)

【0014】

【化9】



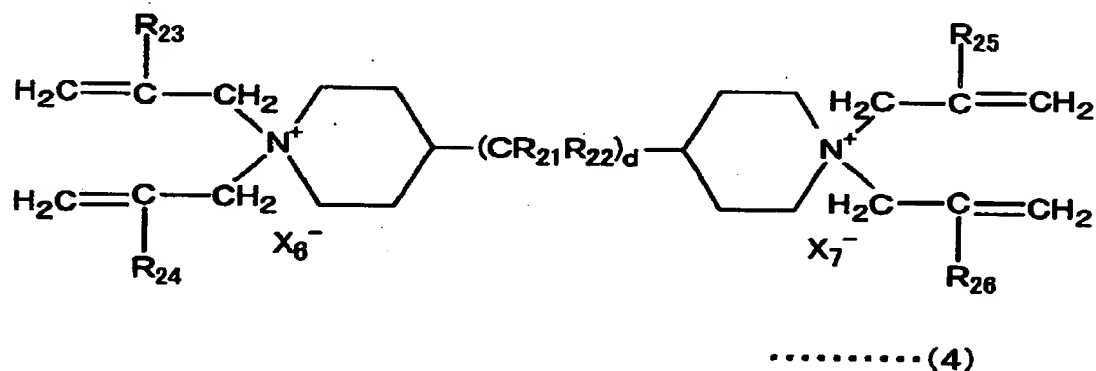
【0015】

(式中、 R_{17} および R_{18} はそれぞれ独立して炭素数1～10のアルキル基を表し、 R_{19} および R_{20} はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、メチル基、またはエチル基を表し、 X_5^- はハロゲン化物イオンまたは有機酸、無機酸のアニオンを表す)

で表される単量体と、一般式(4)

【0016】

【化10】



【0017】

(式中、 R_{21} および R_{22} は各繰返し単位内並びに各繰返し単位毎にそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基、または水酸基を表し、 R_{23} 、 R_{24} 、 R_{25} 、および R_{26} はそれぞれ独立して水素原子、ハロ

ゲン原子、メチル基、またはエチル基を表し、 X_6^- および X_7^- はそれぞれ独立してハロゲン化物イオンまたは有機酸、無機酸のアニオンを表し、 d は 0 ~ 10 の整数を表す)

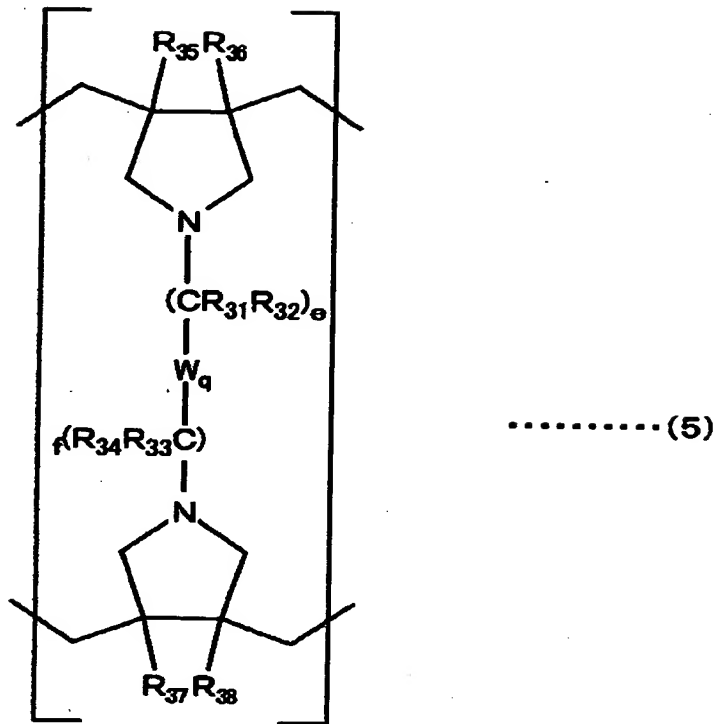
で表される単量体とを含む単量体成分を懸濁重合する工程を含むことを特徴としている。

【 0 0 1 8 】

また、本発明の請求項 4 記載の高分子架橋体の製造方法は、上記の課題を解決するために、3 級アミンおよび／または 4 級アンモニウム塩を含有し、かつ、上記一般式 (2) で表される架橋構造を少なくとも 1 つ有する高分子架橋体の製造方法であって、一般式 (5)

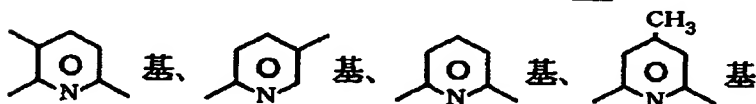
【0019】

【化11】



(式中、 R_{31} 、 R_{32} 、 R_{33} 、および R_{34} は各繰返し単位内並びに各繰返し単位毎にそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基、または水酸基を表し、 R_{35} 、 R_{36} 、 R_{37} 、および R_{38} はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、メチル基、またはエチル基を表し、 e および f はそれぞれ独立して0～10の整数を表し、 q は0または1を表すとともに $e+f+q \geq 1$ の関係を満たし、

W は-NH-基、-N(CH₃)-基、-NH-(CH₂)₃-NH-基、
-NH-(CH₂)₄-NH-基、-O-基、-C(OH)-基、
-O-CH₂-C(CH₃)₂-CH₂-O-基、
-O-(CH₂)₂-(O-CH₂-CH₂)_m-O-基、-N \square N-基、



を表し、 m は0以上の整数を表す)

【0020】

で表される架橋構造を少なくとも1つ有する高分子架橋体を4級化することを特徴としている。

【0021】

本発明の請求項5記載の高分子架橋体の使用方法は、上記の高分子架橋体を、

イオン交換反応に使用することを特徴としている。

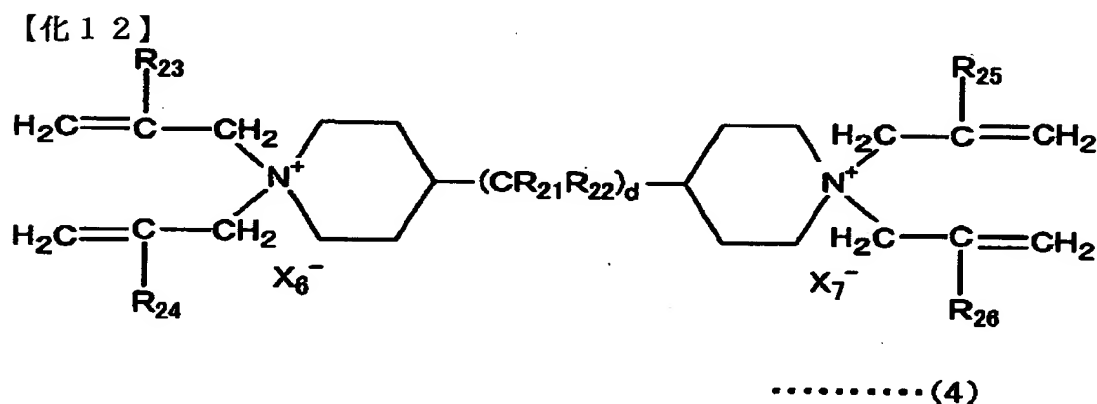
【0022】

また、本発明の請求項6記載の高分子架橋体の使用方法は、上記の高分子架橋体を、活性水素含有化合物中の活性水素を活性化する活性化用触媒として使用することを特徴としている。

【0023】

また、本発明の請求項7記載の架橋剤は、一般式(4)

【0024】



【0025】

(式中、 R_{21} および R_{22} は各繰り返し単位内並びに各繰り返し単位毎にそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基、または水酸基を表し、 R_{23} 、 R_{24} 、 R_{25} 、および R_{26} はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、メチル基、またはエチル基を表し、 X_6^- および X_7^- はそれぞれ独立してハロゲン化物イオンまたは有機酸、無機酸のアニオンを表し、 d は0～10の整数を表す)

で表される構造を有することを特徴としている。

【0026】

【発明の実施の形態】

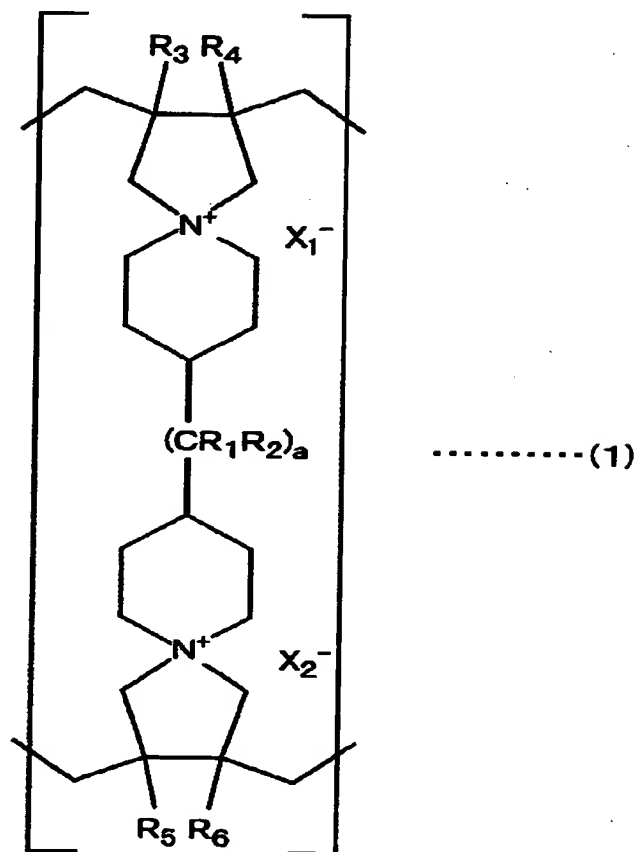
本発明の実施の一形態について説明すれば以下の通りである。尚、本発明は、これにより何ら限定されるものではない。

本発明にかかる高分子架橋体は、3級アミンおよび／または4級アンモニウム

塩を含有する高分子架橋体であって、少なくとも1つの架橋点が、一般式(1)

【0027】

【化13】

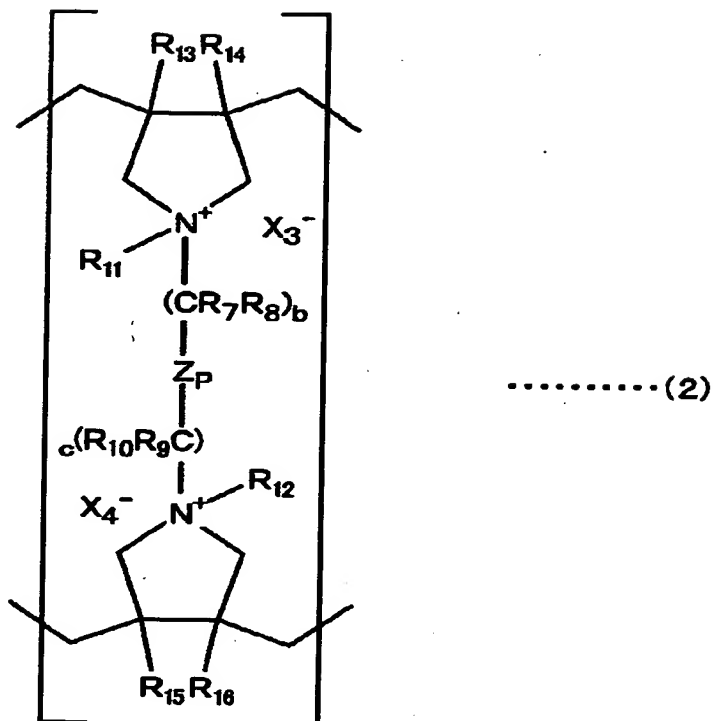


【0028】

(式中、R₁ および R₂ は各繰り返し単位内並びに各繰り返し単位毎にそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基、または水酸基を表し、R₃、R₄、R₅、およびR₆ はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、メチル基、またはエチル基を表し、X₁⁻ および X₂⁻ はハロゲン化物イオンまたは有機酸、無機酸のアニオンを表し、aは0～10の整数を表す) または一般式(2)

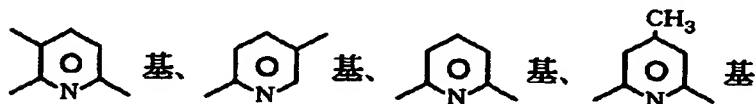
【0029】

【化14】



(式中、 R_7 、 R_8 、 R_9 、および R_{10} は各繰返し単位内並びに各繰返し単位毎にそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~10のアルキル基、または水酸基を表し、 R_{11} および R_{12} はそれぞれ独立して炭素数1~10のアルキル基を表し、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 、および R_{16} はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、メチル基、またはエチル基を表し、 X_3^- および X_4^- はハロゲン化物イオンまたは有機酸、無機酸のアニオンを表し、 b および c はそれぞれ独立して0~10の整数を表し、 p は0または1を表すとともに $b+c+p \geq 1$ の関係を満たし、

Z は-NH-基、-N(CH₃)-基、-NH-(CH₂)₃-NH-基、
-NH-(CH₂)₄-NH-基、-O-基、-C(OH)-基、
-O-CH₂-C(CH₃)₂-CH₂-O-基、
-O-(CH₂)₂-(O-CH₂-CH₂)_n-O-基、-N \square N-基、



を表し、 n は0以上の整数を表す)

【0030】

で表される架橋構造を有し、高分子化合物の分子内および／または分子間で架橋構造が形成される場合に、該架橋構造の両基点（端部）に位置する3分岐構造を有する部位（架橋部位）において飽和5員環からなる複素環基を形成する窒素原

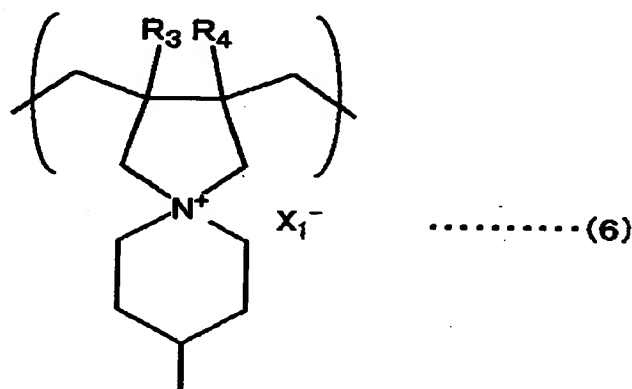
子に、置換基を構成する4つの炭素原子が直接結合されてなる4級アンモニウム塩構造を介して、高分子化合物間あるいは高分子化合物内が架橋されている。

【0031】

すなわち、上記一般式(1)で表される架橋構造を有する上記高分子架橋体は、上記架橋構造において3分岐構造を形成する一方の架橋部位が、一般式(6)

【0032】

【化15】



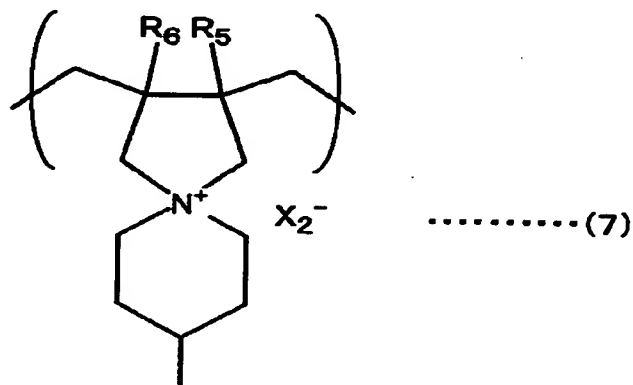
【0033】

(式中、 R_3 および R_4 はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、メチル基、またはエチル基を表し、 X_1^- はハロゲン化物イオンまたは有機酸、無機酸のアニオンを表す)

で表される4級アンモニウム塩構造を有し、他方の架橋部位が、一般式(7)

【0034】

【化16】



【0035】

(式中、 R_5 および R_6 はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、メチル基、またはエチル基を表し、 X_2^- はハロゲン化物イオンまたは有機酸、無機酸のアニオンを表す)

で表される4級アンモニウム塩構造を有している。上記一般式(1)で表される架橋構造において、 $-(CR_1R_2)-$ で示される繰り返し単位は互いに独立であり、上記 R_1 および R_2 で表される置換基は各繰り返し単位内並びに各繰り返し単位毎にそれぞれ独立して構成されていてもよい。また、各繰り返し単位は、ブロックあるいはランダムに結合されていてもよい。尚、有機酸または無機酸のアニオンとは、有機酸または無機酸より水素イオンが脱離したものを示す。

【0036】

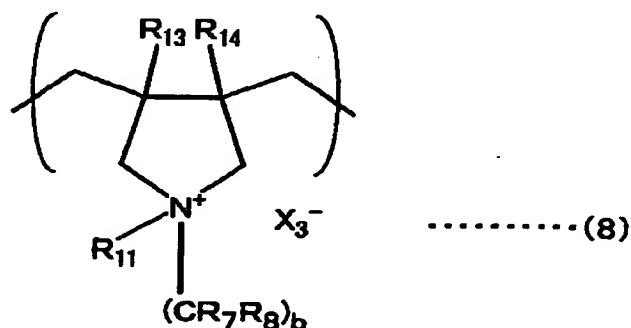
上記一般式(1)で表される架橋構造を有する高分子架橋体のなかでも、式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、および R_6 で示される置換基が水素原子であり、 a が3である架橋構造を有する高分子架橋体が好ましく、さらに、 X_1^- 、 X_2^- で示されるアニオンが塩化物イオンである架橋構造を有する高分子架橋体が特に好ましい。

【0037】

また、上記一般式(2)で表される架橋構造を有する高分子架橋体は、上記架橋構造において3分岐構造を形成する一方の架橋部位が、一般式(8)

【0038】

【化17】

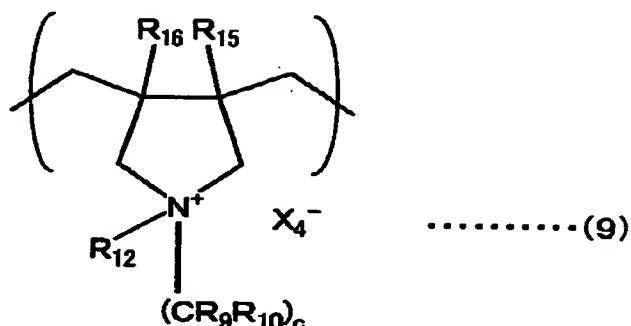


【0039】

で表される4級アンモニウム塩構造を有し、他方の架橋部位が、一般式(9)

【0040】

【化18】



【0041】

で表される4級アンモニウム塩構造を有している。上記一般式(2)で表される架橋構造において、 $-(CR_7R_8)-$ で示される繰り返し単位並びに $-(CR_9R_{10})-$ で示される繰り返し単位はそれぞれ互いに独立であり、上記 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} で表される置換基は各繰り返し単位内並びに各繰り返し単位毎にそれぞれ独立して構成されていてもよい。また、各繰り返し単位は、それぞれブロックあるいはランダムに結合されていてもよい。尚、有機酸または無機酸のアニオンとは、有機酸または無機酸より水素イオンが脱離したものを示す。

【0042】

上記一般式(2)で表される架橋構造を有する高分子架橋体のなかでも、式中、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 、および R_{16} で示される置換基が水素原子であり、 b 、 c 、および p が1であり、 Z で示される置換基が $-C(OH)-$ である架橋構造を有する高分子架橋体が好ましく、さらに、 X_3^- 、 X_4^- で示されるアニオンが塩化物イオンである架橋構造を有する高分子架橋体が特に好ましい。

【0043】

本発明において、上記架橋構造とは別に上記高分子架橋体が含有する3級アミンまたは4級アンモニウム塩は、該高分子架橋体がイオン交換反応に使用される場合にはイオン交換基として機能し、活性水素含有化合物中の活性水素を活性化反応に使用される場合には触媒部位として機能する。本発明にかかる高分子架橋体の耐熱分解性は、上記架橋構造を有するために著しく向上され、耐用使用

温度が高く、優れたイオン交換能、並びに、活性水素を活性化させる反応における優れた触媒活性を示す。

【0044】

上記高分子架橋体における3級アミンまたは4級アンモニウム塩の含有量、並びに、上記一般式(1)または一般式(2)で表される架橋構造の含有量は、所望されるイオン交換能、活性水素の活性化触媒能や、耐熱分解性などに応じて適宜変更すればよく、特に限定されるものではないが、例えば、3級アミンまたは4級アンモニウム塩と上記一般式(1)で表される架橋構造(構造単位)とのモル比(3級アミンまたは4級アンモニウム塩：一般式(1)で表される架橋構造)が、 $0.5 : 0.5 \sim 0.99 : 0.01$ の範囲内であることが好ましく、 $0.80 : 0.20 \sim 0.95 : 0.05$ の範囲内であることがより好ましい。

【0045】

上記3級アミンまたは4級アンモニウム塩に対する上記一般式(1)で表される架橋構造のモル比(一般式(1)で表される架橋構造／3級アミンまたは4級アンモニウム塩)が $0.5 / 0.5$ よりも大きくなると、架橋密度が高くなりすぎるために、上記高分子架橋体を活性水素含有化合物の活性水素の活性化用触媒として用いたときに、反応速度が減少する場合がある。一方、上記3級アミンまたは4級アンモニウム塩に対する上記一般式(1)で表される架橋構造のモル比が $0.01 / 0.99$ よりも小さくなると、架橋密度が小さすぎるために、上記高分子架橋体を活性水素含有化合物の活性水素の活性化用触媒として用いたときに、単位体積当たりの活性点密度が小さくなったり、上記高分子架橋体自体の物理強度が小さくなる等の不具合を生じることがある。

【0046】

また、3級アミンまたは4級アンモニウム塩と上記一般式(2)で表される架橋構造(構造単位)とのモル比は、 $0.5 : 0.5 \sim 0.99 : 0.01$ の範囲内であることが好ましく、 $0.70 : 0.30 \sim 0.90 : 0.10$ の範囲内であることがより好ましい。

【0047】

上記3級アミンまたは4級アンモニウム塩に対する上記一般式(2)で表され

る架橋構造のモル比（一般式（2）で表される架橋構造／3級アミンまたは4級アンモニウム塩）が0.5／0.5よりも大きくなると、架橋密度が高くなりすぎるために、上記高分子架橋体を活性水素含有化合物の活性水素の活性化用触媒として用いたときに、反応速度が減少する場合がある。一方、上記3級アミンまたは4級アンモニウム塩に対する上記一般式（2）で表される架橋構造のモル比が0.01／0.99よりも小さくなると、架橋密度が小さすぎるために、上記高分子架橋体を活性水素含有化合物の活性水素の活性化用触媒として用いたときに、単位体積当たりの活性点密度が小さくなったり、上記高分子架橋体自体の物理強度が小さくなる等の不具合を生じることがある。

【0048】

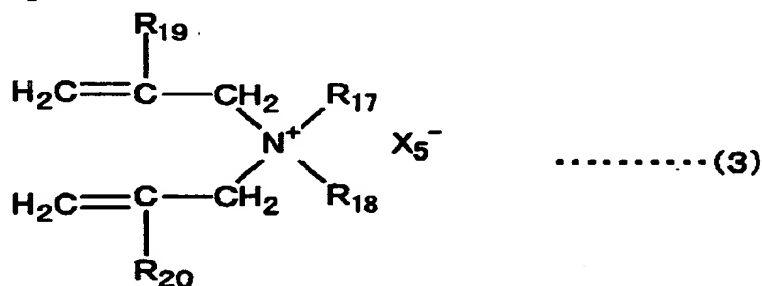
尚、上記したモル比の好適な範囲は、何れも、上記高分子架橋体が、3級アミンまたは4級アンモニウム塩と、一般式（1）または（2）で表される架橋構造との2種類の構造単位のみを含んで構成される場合の値である。

【0049】

3級アミンまたは4級アンモニウム塩を含有し、上記一般式（1）で表される架橋構造を少なくとも1つ有する上記高分子架橋体は、例えば、一般式（3）

【0050】

【化19】



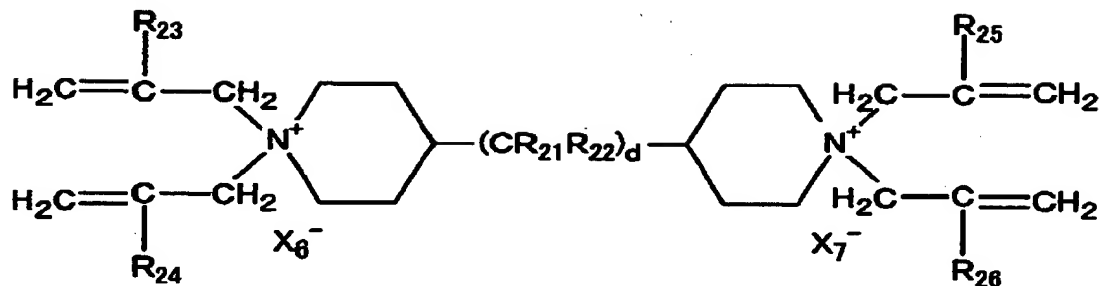
【0051】

（式中、 R_{17} および R_{18} はそれぞれ独立して炭素数1～10のアルキル基を表し、 R_{19} および R_{20} はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、メチル基、またはエチル基を表し、 X_5^- はハロゲン化物イオンまたは有機酸、無機酸のアニオンを表す）

で表される単量体と、一般式（4）

【0052】

【化20】



.....(4)

【0053】

(式中、 R_{21} および R_{22} は各繰り返し単位内並びに各繰り返し単位毎にそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基、または水酸基を表し、 R_{23} 、 R_{24} 、 R_{25} 、および R_{26} はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、メチル基、またはエチル基を表し、 X_6^- および X_7^- はそれぞれ独立してハロゲン化物イオンまたは有機酸、無機酸のアニオンを表し、 d は0～10の整数を表す)

で表される単量体とを含む単量体成分を懸濁重合させることにより容易に製造することができる。

【0054】

上記高分子架橋体の製造において原料として用いられる上記一般式(4)で表される単量体は、同一分子内にジアリルピペリジル基を2つ含むN，N'-テトラアリルアンモニウム誘導体であり、ジアリルアンモニウム基（ジアリル4級アンモニウム塩構造）を構成する、アリル基に結合された窒素原子が、それぞれ複素環構造を形成している新規な含窒素架橋剤である。上記一般式(4)で表される単量体は、架橋構造が形成されるべき高分子化合物（重合体）の形成に寄与するとともに、上記ジアリル4級アンモニウム塩構造を構成する窒素原子に結合されたアリル基側、すなわち、ジアリルピペリジル基を構成するアリル基側に形成された高分子化合物同士を架橋する架橋剤としても機能し、本発明にかかる高分子架橋体を与える。

【0055】

つまり、前記一般式(1)で表される架橋構造を少なくとも1つ有する高分子架橋体が有する4級アンモニウム塩構造をなす窒素原子に直接結合する4つの炭素原子は、それぞれ、高分子架橋体を構成する高分子化合物の一部であってもよく、上記一般式(4)で表される単量体(含窒素架橋剤)に由来するものであってもよい。

【0056】

上記一般式(4)で表される含窒素架橋剤において、 $-(CR_{21}R_{22})-$ で示される繰り返し単位は互いに独立であり、上記 R_{21} および R_{22} で表される置換基は各繰り返し単位内並びに各繰り返し単位毎にそれぞれ独立して構成されていてもよい。また、各繰り返し単位は、ブロックあるいはランダムに結合されていてもよい。

【0057】

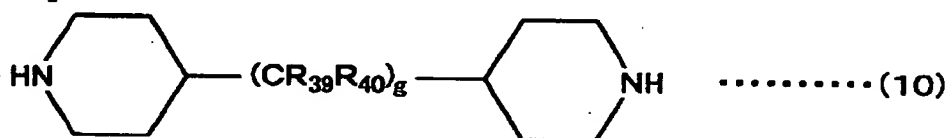
上記一般式(4)で表される含窒素架橋剤のうち、 R_{21} 、 R_{22} 、 R_{23} 、 R_{24} 、 R_{25} 、および R_{26} で示される置換基が水素原子であり、 d が3である化合物が好ましく、さらに、 X_6^- 、 X_7^- で示されるアニオンが塩化物イオンである化合物、すなわち、 N, N' -テトラアリルジピペリジルプロパニウムジクロリドが特に好ましい。

【0058】

上記一般式(4)で表される含窒素架橋剤は、一般式(10)

【0059】

【化21】



【0060】

(式中、 R_{39} および R_{40} は各繰り返し単位内並びに各繰り返し単位毎にそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~10のアルキル基、または水酸基を表し、 g は0~10の整数を表す)

で表される化合物を、反応溶媒の存在下、アリルハライドと反応させてピペリジル基を構成する窒素原子にそれぞれアリル基が1つ導入されてなる化合物を架橋剤前駆体として得た後、該架橋剤前駆体を、反応溶媒の存在下、再度、アリルハライドと反応させることにより容易に製造される。

【0061】

上記アリルハライドとしては、例えばアリルクロライドが好適に用いられるが、特に限定されるものではない。上記一般式(4)で表される単量体の製造方法、即ち、上記一般式(10)で表される化合物とアリルハライドとの反応方法は、特に限定されるものではなく、従来公知の種々の方法を用いることができる。また、上記反応におけるアリルハライドや反応溶媒の使用量、反応温度、反応時間などの反応条件は特に限定されるものではない。反応終了後、得られた高分子架橋体は、常法によって反応液から回収し、精製することができる。

【0062】

上記一般式(10)で表される化合物において、 $-(CR_{39}R_{40})-$ で示される繰り返し単位は互いに独立であり、上記 R_{39} および R_{40} で表される置換基は各繰り返し単位内並びに各繰り返し単位毎にそれぞれ独立して構成されていてもよい。また、各繰り返し単位は、ブロックあるいはランダムに結合されていてもよい。

【0063】

上記一般式(10)で表される化合物のなかでも、 R_{39} 、 R_{40} で示される置換基が水素原子であり、 g が3である化合物、すなわち、1,3-ジ(4-ピペリジル)プロパンが特に好ましい。

【0064】

本発明によれば、上記一般式(3)で表される単量体を含むと共に、上記一般式(4)で表される新規な含窒素架橋剤を含む単量体成分を懸濁重合させることにより、3級アミンおよび/または4級アンモニウム塩を含有し、かつ、4級アンモニウム塩構造をなす窒素原子がスピロ環構造をなす、前記一般式(1)で表される新規な架橋構造を少なくとも1つ有する高分子架橋体を得ることができる。

【 0 0 6 5 】

上記一般式 (3) で表される化合物、すなわち、上記高分子架橋体の原料として用いられ、高分子架橋体が含有する 3 級アミンおよび／または 4 級アンモニウム塩を構成する上記ジアルルジアルキルアンモニウム塩としては、特に限定されるものではないが、 R_{17} 、 R_{18} で示される置換基がメチル基であり、 X_5^- で示されるアニオンが塩化物イオンである化合物、すなわち、ジアルルジメチルアンモニウムクロライドが特に好ましい。

【 0 0 6 6 】

上記一般式 (3) で表される単量体と上記一般式 (4) で表される単量体との使用割合は、所望されるイオン交換能、活性水素の活性化触媒能や、耐熱分解性などに応じて、好適には、上記高分子架橋体における前記一般式 (1) で表される架橋構造 (構造単位) と 3 級アミンまたは 4 級アンモニウム塩とのモル比が前記した範囲内となるように適宜設定すればよく、特に限定されるものではないが、例えば上記単量体成分中における上記一般式 (3) で表される単量体と上記一般式 (4) で表される単量体とのモル比 (上記一般式 (3) で表される単量体 : 上記一般式 (4) で表される単量体) が、 $0.5 : 0.5 \sim 0.99 : 0.01$ の範囲内となるように設定することが好ましく、 $0.80 : 0.20 \sim 0.95 : 0.05$ の範囲内となるように設定することがより好ましい。

【 0 0 6 7 】

上記一般式 (3) で表される単量体に対する上記一般式 (4) で表される単量体のモル比 (一般式 (4) で表される単量体 / 一般式 (3) で表される単量体) が $0.5 / 0.5$ よりも大きくなると、架橋密度が高くなりすぎるために、得られた高分子架橋体を活性水素含有化合物の活性水素の活性化用触媒として用いたときに、反応速度が減少する場合がある。一方、上記一般式 (3) で表される単量体に対する上記一般式 (4) で表される単量体のモル比が $0.01 / 0.99$ よりも小さくなると、架橋密度が小さすぎるために、得られた高分子架橋体を活性水素含有化合物の活性水素の活性化用触媒として用いたときに、単位体積当たりの活性点密度が小さくなったり、上記高分子架橋体自体の物理強度が小さくなる等の不具合を生じることがある。

【0068】

上記の単量体成分は、必要に応じて、上記一般式(3)、一般式(4)で表される単量体と共重合可能な単量体(以下、共重合性単量体と記す)を、得られる高分子架橋体の性能を阻害しない範囲内で含んでいてもよい。該共重合性単量体としては、具体的には、例えば、アクリルアミド、アクリル酸、マレイン酸、スチレン、エチレン、ビニルエーテル類等を挙げることができる。これら共重合性単量体は、必要に応じて、一種類のみを用いてもよく、また、二種類以上を併用してもよい。尚、単量体成分に占める上記共重合性単量体の割合は、特に限定されるものではなく、最終的に製造される高分子架橋体に所望されるイオン交換能、活性水素の活性化触媒能や、耐熱分解性等に応じて適宜定めることができる。

【0069】

上記の単量体成分を懸濁重合させる際の反応条件等は、特に限定されるものではないが、例えば、上記の単量体成分を懸濁重合させる際に用いられる分散媒(溶媒)としては、具体的には、例えば、ペンタン、(n-)ヘキサン、ヘプタン等の飽和鎖式炭化水素；リグロイン、シクロヘキサン等の脂環式炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；等が挙げられる。上記例示の分散媒の中では、工業的汎用性からトルエンが好ましい。尚、上記分散媒の使用量は特に限定されるものではない。

【0070】

また、上記懸濁重合を行う際の懸濁剤としては、具体的には、例えば、脂肪酸グリセリドに代表されるカルボン酸グリセリド、ソルビタンエステル類等が挙げられるが、その種類および使用量は特に限定されるものではない。さらに、上記単量体成分の懸濁状態を安定に保つために、ゼラチン、デキストリン、ポリビニルアルコール、エチルセルロース等から選択される沈澱防止剤を用いることもできる。

【0071】

上記の単量体成分を重合させる際には、重合開始剤を用いることができる。該重合開始剤としては、具体的には、例えば、過酸化水素、ベンゾイルパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド等の過酸化物系開始剤；2, 2'-アゾビス

イソブチロニトリル、2, 2'-アソビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩等のアゾ化合物(アゾ系開始剤); 過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム等の過硫酸塩(過硫酸系開始剤)等のラジカル重合開始剤等が挙げられるが、反応によっては触媒毒として作用する虞れのある硫黄の残存がないことから、過硫酸系開始剤よりもアゾ系開始剤を用いて重合反応を行うことが好ましい。これら重合開始剤は、単独で用いてもよく、また、二種類以上を適宜混合して用いてもよい。尚、上記重合開始剤を用いる代わりに、放射線や電子線、紫外線等を照射してもよく、また、重合開始剤とこれら放射線や電子線、紫外線等の照射とを併用してもよい。また、上記重合開始剤の使用量は、特に限定されるものではない。

【0072】

上記重合反応を行う際の反応温度は、単量体成分や分散媒の種類等に応じて適宜設定すればよく、特に限定されるものではない。また、反応時間は、上記重合反応が完結するように、反応温度、単量体成分、重合開始剤、および分散媒等の種類や組み合わせ、使用量等に応じて適宜設定すればよい。さらに、反応圧力も特に限定されるものではなく、常圧(大気圧)、減圧、加圧の何れであってもよい。

【0073】

このようにして得られた高分子架橋体は、耐熱性に優れ、活性水素含有化合物中の活性水素の活性化用触媒並びにイオン交換樹脂等のイオン交換体として高い処理能力を発揮するとともに所望の粒径を有する球状(パール状)を有している。

【0074】

また、上記高分子架橋体を上記活性化用触媒またはイオン交換体として用いる場合、溶媒に不溶で分離操作が可能であること、カラム充填時の通液性があること等が望ましく、上記方法により得られる球状の架橋体は、より望ましい形態である。

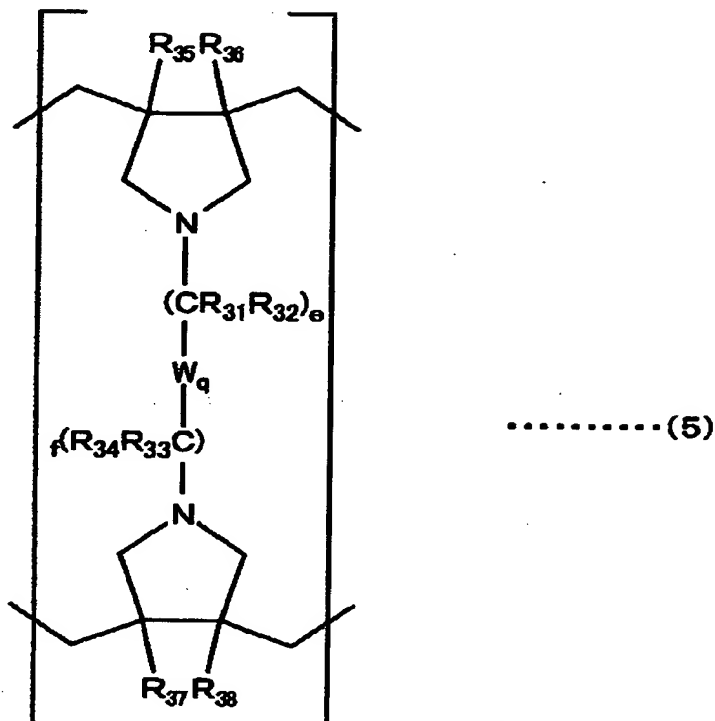
【0075】

また、3級アミンまたは4級アンモニウム塩を含有し、前記一般式(2)で表

される架橋構造を少なくとも1つ有する高分子架橋体は、例えば、3級アミンまたは4級アンモニウム塩を含有し、少なくとも1つの架橋点が、一般式(5)

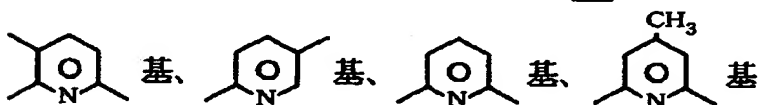
【0076】

【化22】



(式中、 R_{31} 、 R_{32} 、 R_{33} 、および R_{34} は各繰返し単位内並びに各繰返し単位毎にそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~10のアルキル基、または水酸基を表し、 R_{35} 、 R_{36} 、 R_{37} 、および R_{38} はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、メチル基、またはエチル基を表し、 e および f はそれぞれ独立して0~10の整数を表し、 q は0または1を表すとともに $e+f+q \geq 1$ の関係を満たし、

W は-NH-基、-N(CH₃)-基、-NH-(CH₂)₃-NH-基、
-NH-(CH₂)₄-NH-基、-O-基、-C(OH)-基、
-O-CH₂-C(CH₃)₂-CH₂-O-基、
-O-(CH₂)₂-(O-CH₂-CH₂)_m-O-基、-N-N-基、



を表し、 m は0以上の整数を表す)

【0077】

で表される架橋構造を少なくとも1つ有する高分子架橋体を4級化すること、つまり、いわゆる3級アミンの4級アンモニウム塩化により、容易に製造すること

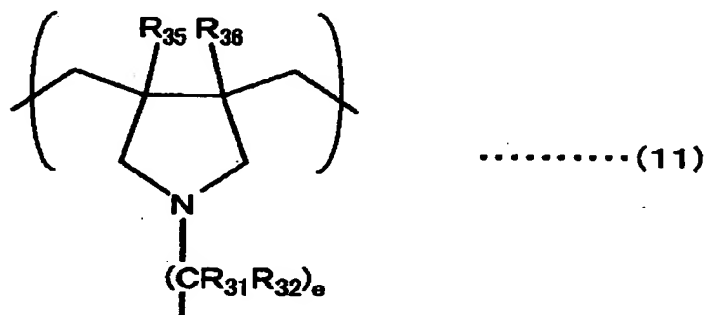
ができる。

【0078】

より厳密には、本発明において、上記一般式(5)で表される架橋構造を少なくとも1つ有する高分子架橋体を4級化すると、上記一般式(5)で表される架橋構造において3分岐構造を形成する架橋部位における下記一般式(11)

【0079】

【化23】



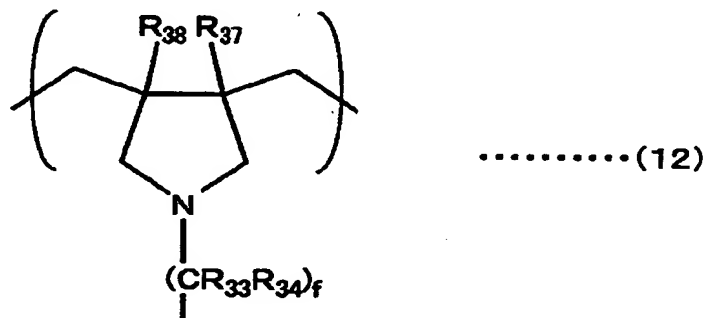
【0080】

(式中、 R_{31} および R_{32} は各繰り返し単位内並びに各繰り返し単位毎にそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~10のアルキル基、または水酸基を表し、 R_{35} および R_{36} はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、メチル基、またはエチル基を表し、 e は0~10の整数を表す)

、一般式(12)

【0081】

【化24】



【0082】

(式中、 R_{33} および R_{34} は各繰り返し単位内並びに各繰り返し単位毎にそれ

ぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基、または水酸基を表し、 R_{37} および R_{38} はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、メチル基、またはエチル基を表し、 f は0～10の整数を表す)

で表される3級アミン構造から、それぞれ、前記一般式(8)、一般式(9)で表される4級アンモニウム塩構造を得る反応を行うことを示す。尚、上記一般式(11)、一般式(12)で表される構造において、 e と f とは、前記したように、 $e + f \geq 1$ の関係を満たすように設定されている。

【0083】

上記一般式(5)で表される架橋構造を少なくとも1つ有する高分子架橋体を4級化する方法としては、特に限定されるものではなく、従来公知の種々の方法を採用することができる。例えば、4級化剤として有機ハロゲン化物を用いて、反応溶媒の存在下、該4級化剤と上記一般式(5)で表される架橋構造を少なくとも1つ有する高分子架橋体とを反応させることにより、上記一般式(5)で表される架橋構造を少なくとも1つ有する高分子架橋体を容易に4級化することができる。

【0084】

上記4級化剤として用いられる有機ハロゲン化物としては、特に限定されるものではないが、アルキルハライドが好ましく、ヨウ化メチル、ヨウ化エチルが特に好ましい。

【0085】

また、上記反応溶媒としては、例えば、アルコールなどの極性溶媒が用いられ、そのなかでも、メタノール、エタノールが好適に用いられる。尚、上記4級化反応における4級化剤や反応溶媒などの使用量や、反応温度、反応圧力、反応時間などの反応条件は、特に限定されるものではなく、上記反応が完結するように適宜設定すればよい。

【0086】

前記一般式(2)で表される架橋構造を有する高分子架橋体の原料(高分子架橋体前駆体)として用いられる上記一般式(5)で表される架橋構造を少なくとも1つ有する高分子架橋体は、上記したように、3級アミンまたは4級アンモニ

ウム塩を含有し、少なくとも1つの架橋点における架橋構造の基点（端部）に位置する3分岐構造を有する両部位（架橋部位）が、共に、窒素原子に、置換基を構成する炭素原子が直接結合されてなる3級アミン構造を有する高分子架橋体である。上記3級アミン構造をなす窒素原子に直接結合する3つの炭素原子は、それぞれ、高分子架橋体を構成する高分子化合物の一部であってもよく、少なくともその一つ（通常一つ）が、以下に詳述する製造方法において説明する架橋剤に由来するものであってもよい。

【0087】

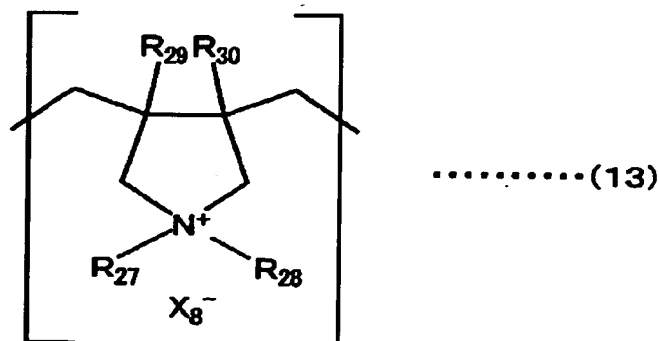
尚、ここでいう架橋剤とは、2官能以上の反応点を有する（すなわち、該高分子化合物と反応可能な部位を二つ以上有する）架橋剤であり、通常、高分子化合物の有する窒素原子（すなわち、架橋構造の基点に位置する3級アミン構造をなす窒素原子）、および／または、該窒素原子に直接または間接的に結合された炭素原子を、標的の少なくとも一つとして架橋構造の形成に寄与するものである。また場合によっては、架橋剤が窒素原子を含有してなる含窒素架橋剤であり、上記3級アミン構造をなす窒素原子が、該架橋剤により供されるものであってもよい。

【0088】

本発明において用いられる上記一般式（5）で表される架橋構造を少なくとも1つ有する高分子架橋体は、特に限定されるものではないが、一般式（13）

【0089】

【化25】



【0090】

（式中、 R_{27} および R_{28} はそれぞれ独立して炭素数1～10のアルキル基を

表し、 R_{29} および R_{30} はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、メチル基、またはエチル基を表し、 X_8^- はハロゲン化物イオンまたは有機酸、無機酸のアニオンを表す)

で表される構造単位を4級アンモニウム塩として含有し、該一般式(13)で表される構造単位と前記一般式(5)で表される構造単位(架橋構造)とのモル比(一般式(13)で表される構造単位:前記一般式(5)で表される架橋構造)が、0.5:0.5~0.99:0.01の範囲内である高分子架橋体が好ましく、上記含有比が0.70:0.30~0.90:0.10の範囲内である高分子架橋体がより好ましい。

【0091】

一般式(13)で表される構造単位に対する一般式(15)で表される架橋構造のモル比(一般式(15)で表される架橋構造/一般式(13)で表される構造単位)が0.5/0.5よりも大きくなると、架橋密度が高くなりすぎるために、最終的に得られる高分子架橋体を活性水素含有化合物の活性水素の活性化用触媒として用いたときに、反応速度が減少する場合がある。一方、一般式(13)で表される構造単位に対する一般式(15)で表される架橋構造のモル比が0.01/0.99よりも小さくなると、架橋密度が小さすぎるために、最終的に得られる高分子架橋体を活性水素含有化合物の活性水素の活性化用触媒として用いたときに、単位体積当たりの活性点密度が小さくなったり、該高分子架橋体自体の物理強度が小さくなる等の不具合を生じることがある。

【0092】

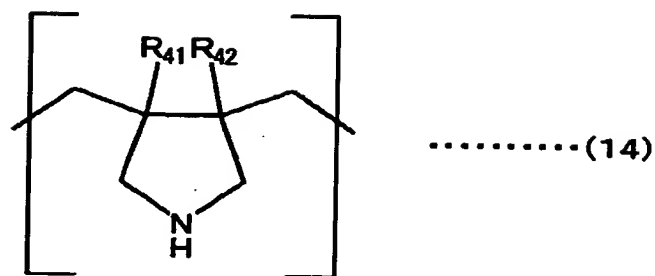
本発明において用いられる上記一般式(5)で表される架橋構造を少なくとも1つ有する高分子架橋体の製造方法は、特に限定されるものではないが、例えば、架橋構造が形成されるべき高分子化合物を、不活性有機溶媒中に懸濁させる工程と、該高分子化合物を架橋剤を用いて架橋させる工程とを含む製造方法により好適に製造することができる。

【0093】

上記の高分子化合物としては、具体的には、例えば、上記一般式(13)で表される構造単位と、一般式(14)

【0094】

【化26】



【0095】

(式中、 R_{41} および R_{42} はそれぞれ独立して炭素数1～10のアルキル基を表す)

で表される構造単位との双方を繰り返し単位として有する高分子化合物を挙げることができる。

【0096】

上記高分子化合物中における、上記一般式(13)で表される構造単位と一般式(14)で表される構造単位とのモル比は特に限定されるものではないが、上記高分子化合物が上記2種類の構造単位のみを含んで構成される場合、上記一般式(13)で表される構造単位と一般式(14)で表される構造単位とのモル比は、0.50:0.50～0.99:0.01の範囲内であることが好ましく、0.70:0.30～0.90:0.10の範囲内であることがより好ましい。

【0097】

上記一般式(13)で表される構造単位と一般式(14)で表される構造単位とを有する高分子化合物としては、例えば、ジアルルジメチルアンモニウムクロライド(DADMAC)とジアルルアミン塩酸塩(DAAHC)とを共重合させることにより得られる共重合体(poly-DADMAC/DAAHC; 以下、ポリジアルルアミン誘導体と称する)のアルカリ中和物等を挙げることができる。高分子化合物の前駆体としてのポリジアルルアミン誘導体が、ジアルルジメチルアンモニウムクロライドとジアルルアミン塩酸塩とからのみ成る場合には、両者のモル比は、5:95～95:5の範囲内であることがより好ましい。

【0098】

上記ポリジアルキルアミン誘導体は、例えば、ランダム共重合体であってもよく、交互共重合体あるいはブロック共重合体等の各種構造を有していてもよい。また、例えば、単量体成分として、ジアルキルジメチルアンモニウムクロライド、ジアルキルアミン塩酸塩に加え、これら単量体と共重合可能なその他の単量体が含まれてなる共重合体のアルカリ中和物も上記高分子化合物として好適に使用することができる。これら単量体と共重合可能なその他の単量体としては、具体的には、例えば、アクリルアミド、アクリル酸、マレイン酸等を挙げることができる。尚、上記単量体成分に占める、ジアルキルジメチルアンモニウムクロライド、ジアルキルアミン塩酸塩、その他の単量体の含有量は、最終的に製造される高分子架橋体に所望されるイオン交換能、活性水素の活性化触媒能や、耐熱分解性などに応じて適宜設定すればよく、特に限定されるものではない。

【0099】

上記説明の高分子化合物を不活性有機溶媒中に懸濁させる方法は特に限定されるものではないが、一般には、溶媒としての水（または水酸化ナトリウム等を含む水溶液）中に高分子化合物を分散・溶解して高分子化合物溶液（水溶液）を調製し、この溶液を懸濁剤の存在下で不活性有機溶媒中に懸濁させることがより好ましい。また、高分子化合物を溶解するための上記水に、必要に応じてメチルアルコール等の水混和性有機溶媒を含ませて混合溶媒としてもよい。尚、この混合溶媒は、高分子化合物を溶解することが可能であり、かつ、高分子化合物を溶解した上記混合溶媒（すなわち、高分子化合物溶液）が、上記不活性有機溶媒と混合することがない（すなわち、該不活性有機溶媒中で高分子化合物溶液が懸濁粒子として存在する）という条件を満たす必要がある。

【0100】

上記高分子化合物溶液の濃度、すなわち該高分子化合物溶液における高分子化合物の溶解含有量は、最終的に得られる高分子架橋体の強度および性能（特にイオン交換強度）を左右する要因として極めて重要である。したがってこの濃度は、高分子化合物が上記溶媒（混合溶媒であってもよい）に溶解可能な範囲内でより高い方が好ましい。

【0101】

そして、高分子化合物溶液の濃度が所望するより低い場合には、例えば、（１）予めエバポレータなどを用いて高分子化合物溶液を濃縮した後に、濃縮後の高分子化合物溶液を不活性有機溶媒中に懸濁させる方法、（２）不活性有機溶媒と上記溶媒との共沸現象を利用して、高分子化合物溶液を不活性有機溶媒中に懸濁させた状態で濃縮する方法等により、高分子化合物溶液の高濃度化を図ることが可能である。

【0102】

例えば、上記ポリジアリルアミン誘導体のアルカリ中和物は、一般には、ジアリルジメチルアンモニウムクロライド水溶液およびジアリルアミン塩酸塩水溶液を混合して重合した後、アルカリ中和することで水溶液として調製される。すなわち、原料が共に水溶液での入手となるため原料濃度に制限がある。その結果、調製された高分子化合物水溶液において、固形分としての上記アルカリ中和物の占める割合は、通常約 30 質量％程度にしかない。一方、調製された高分子化合物水溶液の高濃度化を上記例示の方法等により図ると、上記アルカリ中和物の占める割合を約 50 質量％程度まで高めることが可能である。

【0103】

尚、場合によっては、高分子化合物の前駆体溶液や、高分子化合物の原料溶液（単量体成分を含んでなる溶液）を上記例示の方法により濃縮した後に、これら高分子化合物前駆体または原料より高分子化合物を調製することで、高濃度の高分子化合物溶液を得ることも可能である。

【0104】

上記高分子化合物を懸濁させる不活性有機溶媒は特に限定されるものではないが、例えば、ペンタン、（ n -）ヘキサン、ヘプタン、等の飽和鎖式炭化水素；リグロイン、シクロヘキサン、等の脂環式炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン、等の芳香族炭化水素；等を挙げることができる。上記例示の不活性有機溶媒のなかではトルエンがより好ましい。

【0105】

また、高分子化合物を不活性有機溶媒中に懸濁させるための上記懸濁剤は特に

限定されるものではないが、例えば、グリセロールパルミテート、グリセロール（モノ）ステアレート、グリセロールオレエート、グリセロールリノレエート等の脂肪酸グリセリドに代表されるカルボン酸グリセリド；ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート等のソルビタンエステル類；等を挙げることができる。

【0106】

さらに、高分子化合物溶液の懸濁粒子を、上記不活性有機溶媒中で安定に保つために、通常、沈澱防止剤を用いることがより好ましい。このような沈澱防止剤としては、逆相懸濁重合に用いられる周知の沈澱防止剤を挙げることができる。より具体的には、澱粉；ゼラチン；エチルセルロース等のセルロース誘導体；ポリビニルアルコール；等が挙げられ、なかでも、エチルセルロール、ポリビニルアルコールがより好適である。

【0107】

上記高分子化合物を架橋させる際に用いられる架橋剤としては、具体的には、例えば、エピクロロヒドリン、各種のジエポキシ化合物等のエポキシ化合物；1，4-ジクロロブタン、1，2-ビス（2クロロエトキシ）エタン等のジクロロ化合物；1，2-ジブロモブタン、1，4-ジクロロブタン等のジブロモ化合物；グリオキザール、グルタルアルデヒド等のジアルデヒド化合物；等が挙げられるが、特に限定されるものではない。前記ポリジアリルアミン誘導体のアルカリ中和物に対しては、上記例示の架橋剤の中でも特にエピクロロヒドリンを用いることで望ましい架橋構造を形成することが可能である。

【0108】

上記の架橋剤、不活性有機溶媒、懸濁剤、及び、沈澱防止剤の使用量等は特に限定されるものではなく、また、架橋構造を形成する反応における反応温度等も特に限定されるものではない。

【0109】

本発明にかかる高分子架橋体前駆体としての上記一般式（5）で表される構造単位を少なくとも1つ有する高分子架橋体を上記の製造方法により得る場合、得られた高分子架橋体に対し、必要に応じて、「無機塩」が可溶性極性溶媒を用い

て洗浄することも可能である。これにより、より高いイオン交換容量および強度を有する塩基性高分子架橋体を得ることが可能となる。

【0110】

上記「無機塩」とは例えば、上記ポリジアリルアミン誘導体に含まれるジアリルアミン塩酸塩部分をアルカリ中和することにより生成する無機塩を指す。例えば上記アルカリ中和を水酸化ナトリウム (NaOH) を用いて行う場合には、無機塩とは塩化ナトリウム (NaCl) を指す。

【0111】

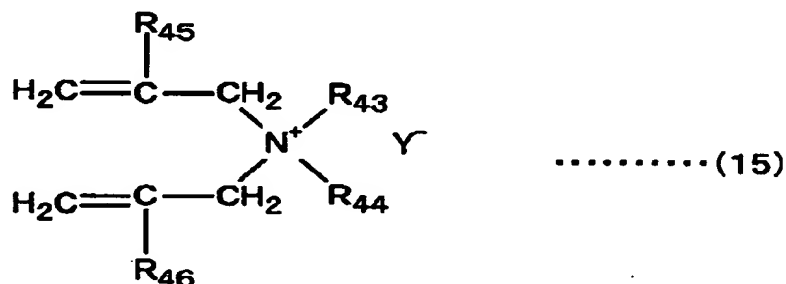
高分子架橋体の洗浄に用いられる上記極性溶媒は、無機塩の種類によって異なるが、一般には、水；メチルアルコール、グリセリン等の親水性アルコール類；ジメチルホルムアミド；ジメチルアセトアミド；ジメチルスルホキシド；N-メチルピロリドン；等を挙げることができる。より具体的には、上記無機塩が NaCl の場合、極性溶媒としては、水、グリセリン、メチルアルコール等が好ましく、溶解性の観点から、これらの中でも水が最も好ましい。

【0112】

尚、上記一般式 (5) で表される構造単位を少なくとも1つ有する高分子架橋体の製造方法は、特に上記説明の製造方法に限定されるものではなく、製造方法の他の例として、例えば、一般式 (15)

【0113】

【化27】



【0114】

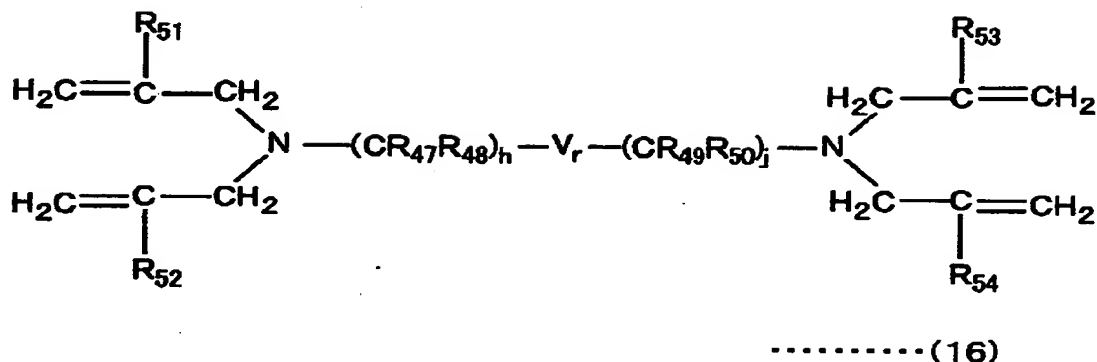
(式中、 R_{43} および R_{44} はそれぞれ独立して炭素数1～10のアルキル基を表し、 R_{45} および R_{46} はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、メチル基、またはエチル基を表し、 Y^- はハロゲン化物イオンまたは有機酸、無機酸のアニ

オンを表す)


で表される単量体と、一般式 (16)

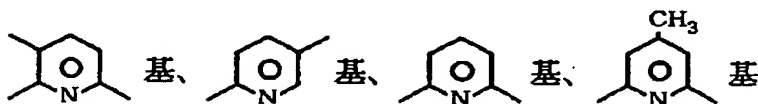
【0115】

【化28】



(式中、 R_{47} 、 R_{48} 、 R_{49} 、および R_{50} は各繰返し単位内並びに各繰返し単位毎にそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~10のアルキル基、または水酸基を表し、 R_{51} 、 R_{52} 、 R_{53} 、および R_{54} はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、メチル基、またはエチル基を表し、 h および j はそれぞれ独立して0~10の整数を表し、 r は0または1を表すとともに $h+j+r \geq 1$ の関係を満たし、

V は-NH-基、-N(CH₃)-基、-NH-(CH₂)₃-NH-基、
-NH-(CH₂)₄-NH-基、-O-基、-C(OH)-基、
-O-CH₂-C(CH₃)₂-CH₂-O-基、
-O-(CH₂)₂-(O-CH₂-CH₂)_k-O-基、-N  -基



を表し、 k は0以上の整数を表す)

【0116】

で表される単量体とを含んでなる単量体成分を、懸濁重合する方法を挙げることができる。

【0117】

より具体的に説明すると、上記一般式(16)で表される単量体は、ジアリルアミノ基を同一分子内に2つ含み、前記した3級アミン構造の形成に寄与する含窒素架橋剤であり、架橋構造が形成されるべき高分子化合物(重合体)の形成に

寄与するとともに、それぞれのジアルルアミノ基側に形成された高分子化合物同士を架橋する架橋剤としても機能する。

【0118】

上記一般式(16)で表される単量体としては、具体的には、N, N, N', N'-テトラアルル-1, 4-ジアミノブタン、N, N, N', N'-テトラアルルジアミノエタン等が挙げられるが、特に限定されるものではない。

【0119】

上記一般式(16)で表される単量体は、例えば、1, 2-ジアミノプロパン、1, 3-ジアミノプロパン、1, 2-ジアミノブタン、1, 4-ジアミノブタン、1, 9-ノナンジアミン、イミノ-ビス-プロピルアミン、メチルイミノ-ビス-プロピルアミン、N, N'-ビス-アミノプロピル-1, 3-プロピレンジアミン、N, N'-ビス-アミノプロピル-1, 4-ブチレンジアミン、ビス-(3-アミノプロピル)エーテル、1, 2-ビス-(3-アミノプロポキシ)エタン、1, 3-ビス-(3-アミノプロピル)-2, 2-ジメチルプロパン、 α , ω -ビス-(3-アミノプロピル)-ポリエチレングリコールエーテル、ビス(アミノプロピル)ピペラジン、2, 3-ジアミノピリジン、2, 5-ジアミノピリジン、2, 6-ジアミノピリジン、2, 6-ジアミノ-4-メチル-ピリジン、等のジアミンをテトラアルル化することにより容易に得ることができる。

【0120】

なお、上記一般式(16)並びに前記一般式(2)および一般式(5)中、kまたはnまたはmで示される繰り返し単位は、製法上、特に限定されるものではないが、これらの値が大きくなればなるほど架橋点間距離が大きくなり、架橋体の膨潤度は大きくなる傾向にある。このため、取り扱い性、並びに、イオン交換能や触媒作用の性能から見て、上記k、n、mは、0以上、14以下の整数であることが望ましく、0以上、4以下の整数であることがより望ましい。

【0121】

また、上記一般式(15)で表される化合物、すなわち、上記一般式(5)で表される構造単位を少なくとも1つ有する高分子架橋体の原料として用いられ、該一般式(5)で表される構造単位を少なくとも1つ有する高分子架橋体が含有

する3級アミンおよび／または4級アンモニウム塩を構成する上記ジアリルジアルキルアンモニウム塩としては、特に限定されるものではないが、 R_{43} 、 R_{44} で示される置換基がメチル基であり、 Y^- で示されるアニオンが塩化物イオンである化合物、すなわち、ジアリルジメチルアンモニウムクロライドが特に好ましい。

【0122】

上記一般式(15)で表される単量体と上記一般式(16)で表される単量体との使用割合は、最終的に得られる高分子架橋体に所望されるイオン交換能、活性水素の活性化触媒能や、耐熱分解性などに応じて設定すればよく、特に限定されるものではない。

【0123】

上記の単量体成分は、必要に応じて、上記一般式(15)、一般式(16)で表される単量体と共重合可能な共重合性単量体を、得られる高分子架橋体の性能を阻害しない範囲内で含んでいてもよい。該共重合性単量体としては、具体的には、例えば、スチレン、エチレン、ビニルエーテル類等を挙げることができる。これら共重合性単量体は、必要に応じて、一種類のみを用いてもよく、また、二種類以上を併用してもよい。尚、単量体成分に占める上記共重合性単量体の割合は、特に限定されるものではない。

【0124】

上記の方法により、上記一般式(5)で表される構造単位を少なくとも1つ有する高分子架橋体を製造する場合における具体的な製造方法、すなわち、上記の単量体成分を懸濁重合させる際の重合条件としては、前記一般式(3)、一般式(4)で表される単量体を含む単量体成分を懸濁重合させる際と同様に設定することができる。尚、この場合の分散媒、懸濁剤、沈澱防止剤、重合開始剤などの使用量や、上記重合反応を行う際の反応温度、反応圧力、反応時間などの反応条件は、上記重合反応が完結するように適宜設定すればよく、特に限定されるものではない。

【0125】

このようにして得られた、本発明にかかる前記一般式(1)または一般式(2

）で表される架橋構造を有する各高分子架橋体は、その架橋点の構造、特に、前記した架橋部位の構造により、優れた耐熱分解性が付与されている。従って、これら高分子架橋体が有する 3 級アミンや、4 級アンモニウム塩等の脱離（熱分解）を防ぐことができる。

【 0 1 2 6 】

本発明において、耐熱分解性とは、高分子架橋体の熱分解温度の程度を示し、耐熱分解性が高い（または向上されている）とは、上記高分子架橋体の熱分解温度が、従来一般の高分子架橋体と比較して高い（または向上されている）ことを意味する。また、高分子架橋体の熱分解温度とは、高分子架橋体を熱分析測定装置を用いて窒素気流中で $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で加熱昇温する際に、熱重量分析－示差熱分析（TG-DTA）曲線により求められる、高分子架橋体の分解に伴う吸熱ピーク温度を指すものとする。

【 0 1 2 7 】

本発明にかかる上記一般式（1）または（2）で表される架橋構造を少なくとも 1 つ有する高分子架橋体は、例えば、イオン交換反応におけるイオン交換物質（イオン交換体）として、また、活性水素を活性化する反応における活性化用触媒として、好適に使用される。さらに、該高分子架橋体の有する架橋部位の構造によって、その熱分解温度を 300°C 以上とすることが可能であり、高分子架橋体が有する 3 級アミンや、4 級アンモニウム塩等の脱離（熱分解）を防ぐことができる。よって、幅広い温度条件下で長期間にわたり好適に使用されることが可能で、その用途を大きく広げることができる。

【 0 1 2 8 】

特に、上記高分子架橋体が活性水素含有化合物の活性水素の活性化用触媒（活性水素活性化用触媒）として使用される場合、通常、高い反応温度に耐えうることが必要となるが、該高分子架橋体は耐熱分解性に優れているため、長期間にわたり好適な触媒活性を示すこととなる。尚、言うまでもないが、該高分子架橋体は架橋構造を有しているため、イオン交換反応や、活性水素を活性化する反応において、反応溶液中に溶出等するおそれがない。

【0129】

上記イオン交換物質（イオン交換体）としては、イオン交換樹脂、イオン交換膜など、種々の形態として用いることができる。本発明におけるイオン交換反応とは、より具体的には陰イオンの交換反応を示す。すなわち、上記高分子架橋体が含有する3級アミンまたは4級アンモニウム塩がイオン交換基として機能し、該イオン交換基の有する水酸化物イオン、ハロゲンイオン、並びに、有機酸または無機酸のアニオンが、他の陰イオンと交換される。

【0130】

また、本発明において「活性水素を活性化する」とは、本発明の高分子架橋体が有する窒素原子（3級アミン、4級アンモニウム塩に由来するもの、また場合によっては前記4級アンモニウム塩構造に由来するもの）により、活性水素が活性化されることを示す。

【0131】

ところで、環状のアミン、または、環状の4級アンモニウム塩は脂肪族アミンよりも酸化的分解を受けにくいことが一般に知られている。よって、高分子架橋体の耐熱分解性の観点においては、高分子架橋体が有する3級アミン、または、4級アンモニウム塩が、環状の3級アミン、または、環状の4級アンモニウム塩であることがより好ましい。例えば、前記一般式（1）または（2）で表される架橋構造を少なくとも1つ有する上記の高分子架橋体が有する4級アンモニウム塩が、前記一般式（3）または一般式（15）からなる構造、具体的には、前記一般式（13）からなる構造単位を有していることが好ましい。

【0132】

本発明において活性化される活性水素とは、化合物が有する全水素原子のうち、所望の反応に関与する水素原子を示す。従って、上記の活性水素は、特に限定されるものではないが、ヘテロ原子を含まない有機化合物中の炭素原子に直接結合した水素原子よりも反応性が高い水素原子であることが好ましい。上記活性水素としては、具体的には、例えば、ヘテロ原子に直接結合した水素原子；電子吸引基に隣接する炭素に結合した水素原子（ α -水素原子）；置換芳香族を構成する水素原子；アルデヒドやカルボン酸等の官能基を構成する水素原子が挙げられ

る。また、上記ヘテロ原子に直接結合した水素原子としては、具体的には、例えば、 $-\text{NH}_2$ 基、 $-\text{CONH}$ 基、 $-\text{OH}$ 基、 $-\text{SH}$ 基等の官能基を構成する水素原子が挙げられる。また、電子吸引基に隣接した炭素に結合した水素としては、例えば、カルボニル化合物の α 位の水素原子等が挙げられる。

【0133】

従って、本発明における活性水素含有化合物とは、上記活性水素を有する化合物を示す。そして、活性水素含有化合物のうち不飽和カルボン酸がより好適であり、不飽和カルボン酸のうち、(メタ)アクリル酸が最適である。尚、活性水素含有化合物は、活性水素を複数有していてもよい。また、活性水素含有化合物が活性水素を複数有している場合において、これら活性水素の種類は、互いに同一であってもよく、互いに異なってもよい。

【0134】

本発明において、活性水素含有化合物の活性化とは、該活性水素含有化合物から、上記活性水素を引き抜く(或いは、より解離し易くする)こと、即ち、活性水素含有化合物が有する活性水素の活性化を意味する。つまり、本発明にかかる上記一般式(1)または(2)で表される架橋構造を少なくとも1つ有する高分子架橋体は、活性水素含有化合物から、活性水素を引き抜くか、或いは活性水素をより解離し易くすることによって求核付加させる、活性水素の活性化を伴う種々の反応に好適に用いることができる。

【0135】

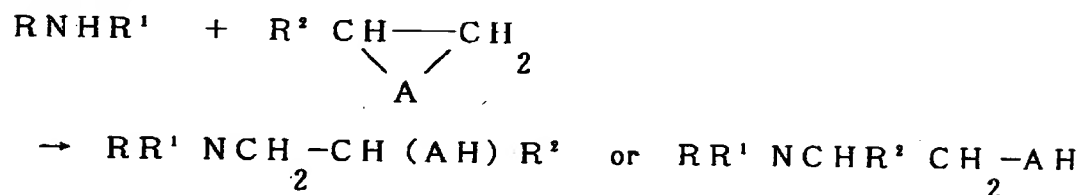
次に、上記高分子架橋体を用いた、活性水素含有化合物の活性化を伴う種々の反応例、即ち、上記高分子架橋体を活性水素活性化用触媒として好適に用いることができる種々の反応例を以下に示す。但し、以下の反応例は、上記高分子架橋体を活性水素活性化用触媒として適用可能な反応の一例であって、以下の反応にのみ限定されるものではない。尚、以下の反応例(反応式)中の R 、 R^1 、 R^2 は各々独立して水素原子またはアルキル基等の有機残基を表し、 Ar はアリール基を表し、 X は F 、 Cl 、 Br 、 I 等のハロゲン原子を表し、 A は O 、 S 、または NH を表す。

【0136】

ヘテロ原子に直接結合した水素原子が関与する反応としては、例えば、

【0137】

【化29】

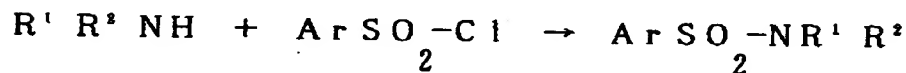
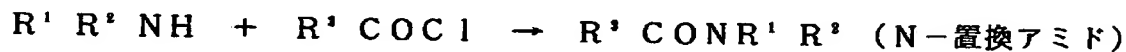


【0138】

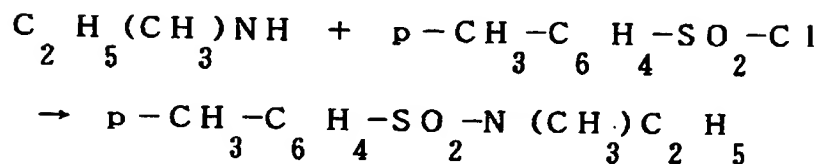
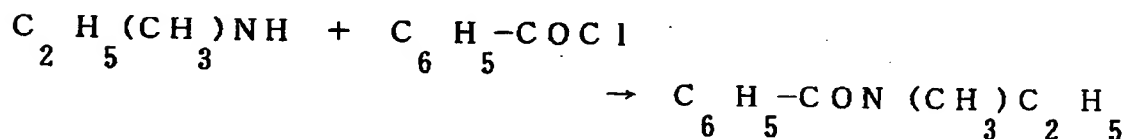
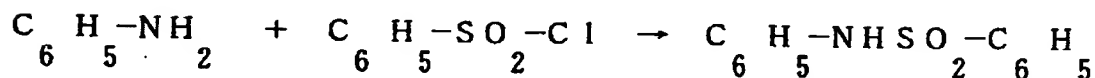
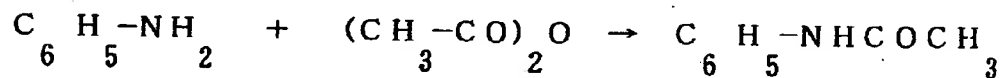
等の反応例（反応式）で表される、アミン類（第1アミン類または第2アミン類）への環状ヘテロ化合物（例えばエチレンオキサイド、エチレンイミン、エチレンスルフィド等）の付加反応；

【0139】

【化30】

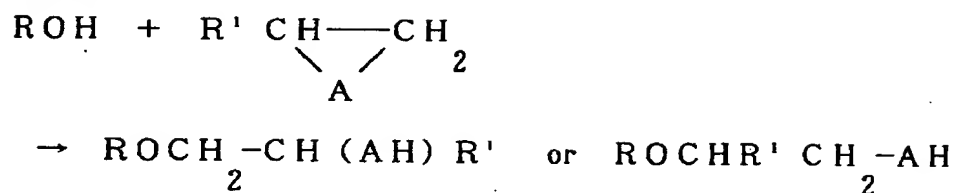


(N-置換スルホンアミド)



【0147】

【化34】

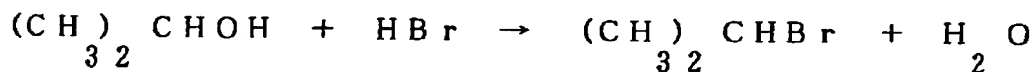


【0148】

等の反応例で表される、水またはアルコール類（第1アルコール類、第2アルコール類、または第3アルコール類）への環状ヘテロ化合物の付加反応、具体的には、メタノール、エタノール、プロパノール、もしくはブタノールへの、エチレンオキシドやプロピレンオキシド等のオキシラン化合物の付加反応；

【0149】

【化35】

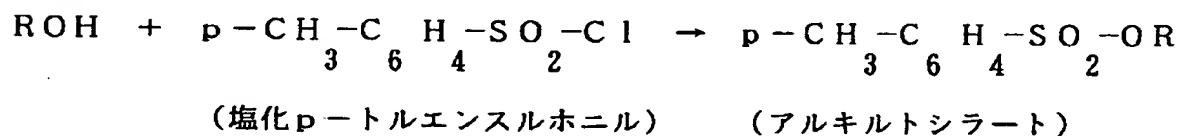


【0150】

等の反応例で表される、アルコール類（第1アルコール類、第2アルコール類、または第3アルコール類）とハロゲン化水素との反応、より具体的には、例えば、イソプロピルアルコールと濃臭化水素とから臭化イソプロピルを合成する上記の反応；

【0151】

【化36】

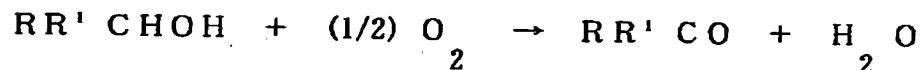


【 0 1 5 2 】

等の反応例で表される、アルコール類（第1アルコール類、第2アルコール類、または第3アルコール類）を用いたエステル合成反応；

【0 1 5.3】

【化 3 7】

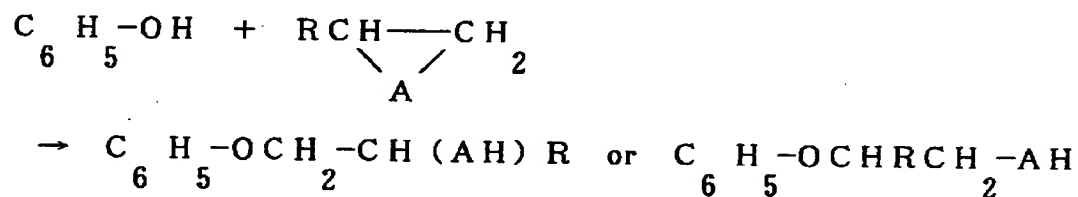


【0 1 5 4】

等の反応例で表される、アルコール類（第1アルコール類、第2アルコール類、または第3アルコール類）の酸化反応：

【0 1 5 5】

【化 3 8】

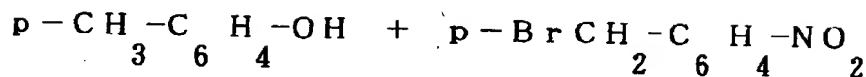


【0 1 5 6】

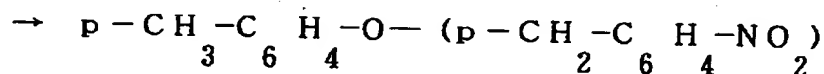
等の反応例で表される、フェノール類（具体的には、フェノール、ヒドロキノ
ン、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、BHPF（ビス
ヒドロキシフェニルフルオレン）、ジヒドロキシジフェニルメタン等）への環状
ヘテロ化合物の付加反応；

【0157】

【化39】



(p-クレゾール) (臭化p-ニトロベンジル)



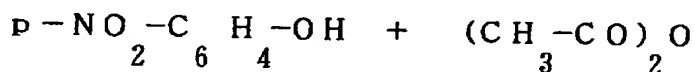
(p-ニトロベンジル-p-トリルエーテル)

【0158】

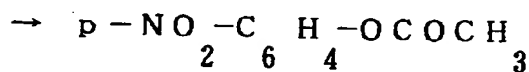
等の反応例で表される、フェノール類とハロゲン化アルキルとからエーテル類を合成する反応（ウィリアムソン(Williamson)合成反応）、より具体的には、例えば、p-クレゾールと臭化p-ニトロベンジルとからp-ニトロベンジル-p-トリルエーテルを合成する上記の反応；

【0159】

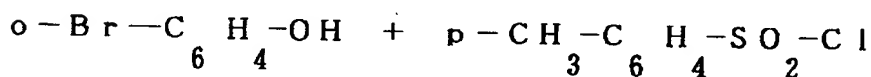
【化40】



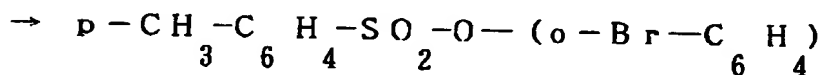
(p-ニトロフェノール) (無水酢酸)



(酢酸p-ニトロフェニル)



(o-ブロモフェノール) (塩化p-トルエンスルホン)



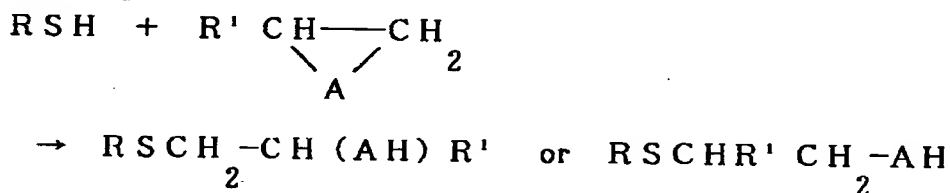
(o-ブロモフェニル-p-トルエンスルホン酸)

【0160】

等の反応例で表される、フェノール類を用いたエステル合成反応、より具体的には、例えば、p-ニトロフェノールと無水酢酸とから酢酸p-ニトロフェニルを合成する上記の反応、あるいは、o-ブロモフェノールと塩化p-トルエンスルホンとからo-ブロモフェニル-p-トルエンスルホン酸を合成する上記の反応；

【0161】

【化41】

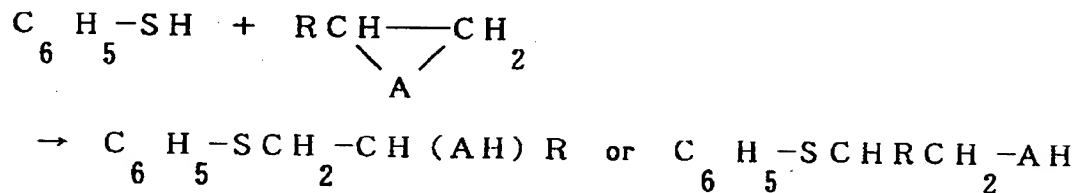


【0162】

等の反応例で表される、チオール類（第1チオール類、第2チオール類、または第3チオール類）への環状ヘテロ化合物の付加反応；

【0163】

【化42】



【0164】

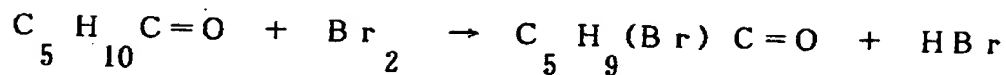
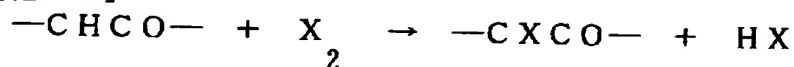
等の反応例で表される、チオフェノール類への環状ヘテロ化合物の付加反応；等が挙げられる。尚、ヘテロ原子に直接結合した水素原子が関与する反応は、上記例示の反応にのみ限定されるものではない。

【0165】

また、電子吸引基に隣接する炭素原子に結合した水素原子が関与する反応としては、例えば、

【0166】

【化43】



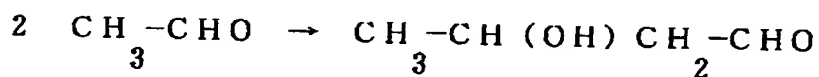
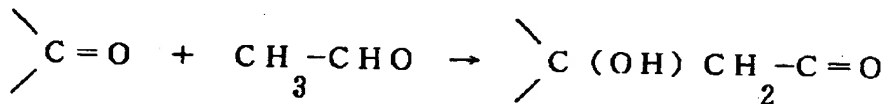
(シクロヘキサノン)

【0167】

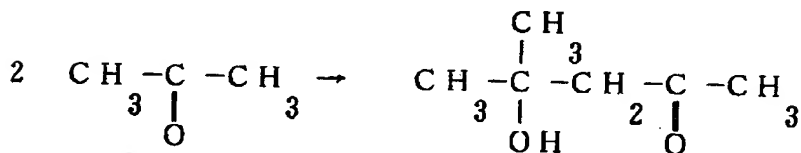
等の反応例で表される、ケトン類のハロゲン化反応、より具体的には、例えば、シクロヘキサノンに臭素原子を導入する上記の反応；

【0168】

【化44】



(アセトアルデヒド) (3-ヒドロキシブタナール)



(アセトン)

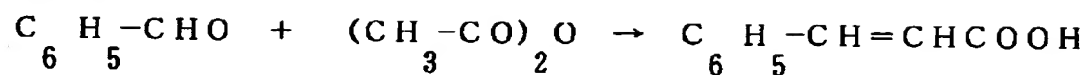
(ジアセトンアルコール)

【0169】

等の反応例で表されるアルドール縮合反応、より具体的には、例えばアセトアルデヒドから3-ヒドロキシブタナールを合成する上記の反応や、アセトンからジアセトンアルコールを合成する上記の反応、

【0170】

【化45】

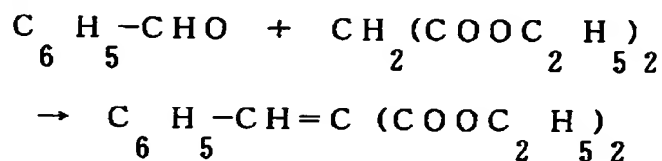


【0171】

等の反応例で表されるパーキン(Perkin)縮合反応、

【0172】

【化46】

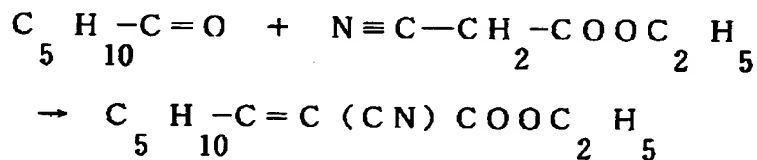


【0173】

等の反応例で表されるクネーベナーゲル(Knoevenagel)縮合反応、

【0174】

【化47】

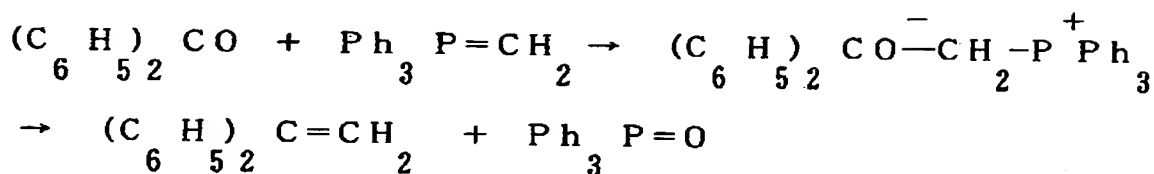
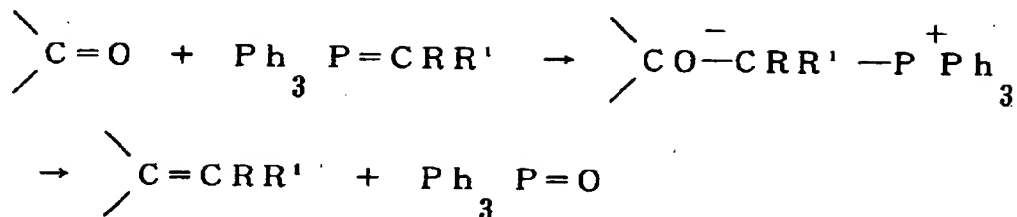


【0175】

等の反応例で表されるコープ(Cope)反応、

【0176】

【化48】

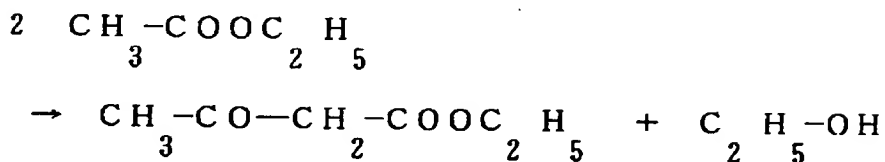
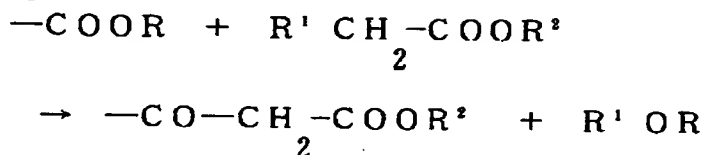


【0177】

等の反応例で表されるウィッティヒ(Wittig)反応等の、カルボニル化合物(ケトン類)への各種求核付加反応;

【0178】

【化49】

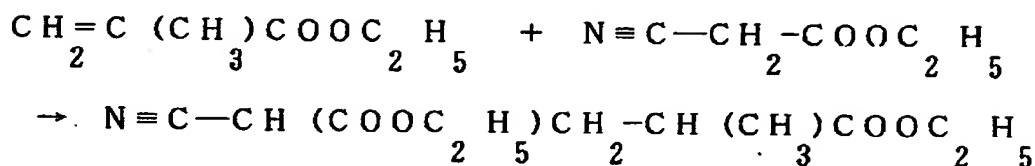
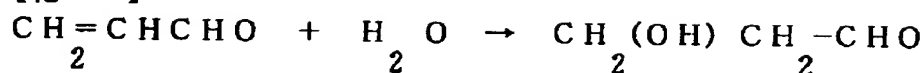


【0179】

等の反応例で表されるクライゼン(Claissen)縮合反応等の、ケトン類への求核アシル置換反応;

【0180】

【化50】



【0181】

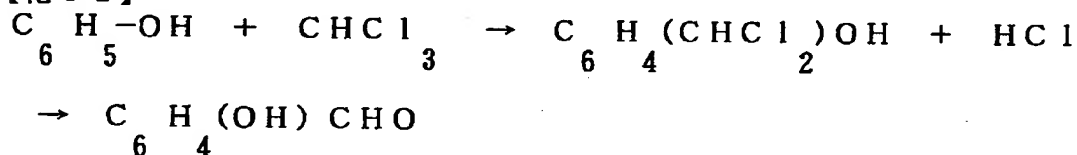
等の反応例で表される、 α 、 β -不飽和カルボニル化合物（ケトン類）への付加反応（マイケル(Michael) 付加反応）；等が挙げられる。尚、電子吸引基に隣接する炭素原子に結合した水素原子が関与する反応は、上記例示の反応にのみ限定されるものではない。

【0182】

さらに、置換芳香族を構成する水素原子が関与する反応としては、例えば、

【0183】

【化51】



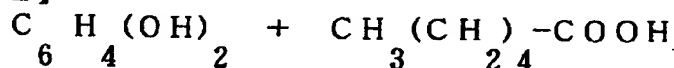
（サリチルアルデヒド）

【0184】

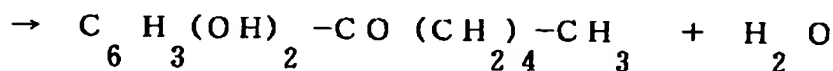
等の反応例で表されるライマー・ティーマン(Reimer-Tiemann)反応；

【0185】

【化52】



（レスルシノール） （カプロン酸）



（2，4-ジヒドロキシフェニル-n-ベンチルケトン）

【0186】

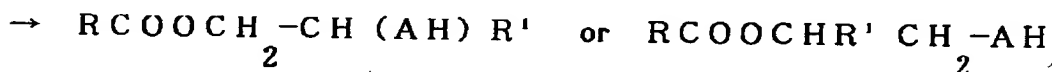
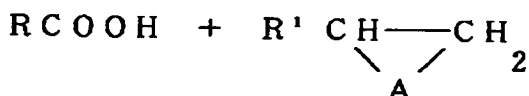
等の反応例で表されるフリーデルクラフツ (Friedel-Crafts) アシル化反応；等が挙げられる。尚、置換芳香族を構成する水素原子が関与する反応は、上記例示の反応にのみ限定されるものではない。

【0187】

また、アルデヒドやカルボン酸等の官能基を構成する水素原子が関与する反応としては、例えば、

【0188】

【化53】

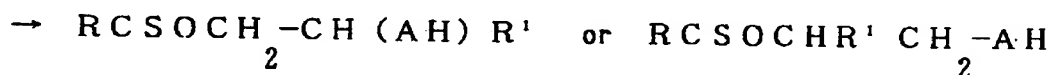
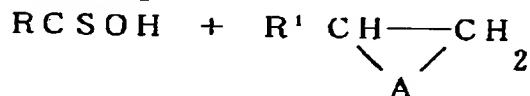


【0189】

等の反応例で表される、カルボン酸類（具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、酢酸、プロピオン酸等）への環状ヘテロ化合物（具体的には、エチレンオキサイド、プロピオンオキサイド等）の付加反応、より具体的には、工業的に重要な反応として知られる、（メタ）アクリル酸とエチレンオキサイドとから（メタ）アクリル酸ヒドロキシエチルエステルを合成する反応や、（メタ）アクリル酸ヒドロキシプロピルエステルを合成する反応；

【0190】

【化54】



【0191】

等の反応例で表される、チオカルボン酸類への環状ヘテロ化合物の付加反応；

【0192】

【化55】

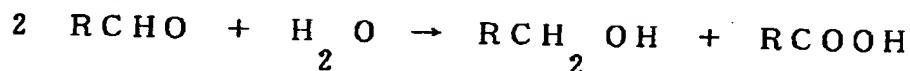


【0193】

等の反応例で表される、アルデヒド類へのアルコールの付加反応；

【0194】

【化56】



【0195】

等の反応例で表される、カニッツァーロ (Cannizzaro) 反応、より具体的には、*n*-ブチルホルムアルデヒドにホルムアルデヒドを2回、アルドール縮合させた後、カニッツァーロ反応を行うことでトリメチロールプロパンを製造する反応；等が挙げられる。尚、アルデヒドやカルボン酸等の官能基を構成する水素原子が関与する反応は、上記例示の反応にのみ限定されるものではない。

【0196】

本発明にかかる高分子架橋体は、これら活性水素含有化合物中の活性水素の活性化を伴う反応のなかでも、フェノール類、アミド類、アルコール類、カルボン酸類、マロン酸、シアノ酢酸およびそのエステルからなる群より選ばれる活性水素含有化合物に、環状ヘテロ化合物（好適にはオキシラン化合物、特に好適にはエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド）またはアルデヒド類を付加反応させる反応；マンニッヒ反応；芳香族化合物のアルキル化反応；特公昭41-13019号公報に記載の（メタ）アクリル酸のヒドロキシアルキルエステル化反応；シアノヒドリン生成反応；シアノエチル化反応；等により好適に用いられ、そのなかでも、フェノール類、アミド類、アルコール類、カルボン酸類、マロン酸、シアノ酢酸およびそのエステルからなる群より選ばれる活性水素含有化合物（より好適にはカルボン酸類およびそのエステルであり、特に好適には（メタ）アクリル酸）に、オキシラン化合物またはアルデヒド類（より好適にはオキシラ

ン化合物)を付加反応させる反応に特に好適に用いられる。

【0197】

このように、本発明にかかる高分子架橋体は、活性水素含有化合物中の活性水素の活性化を伴う種々の反応における活性水素の活性化用樹脂触媒として好適に供することができる。

【0198】

【実施例】

以下、実施例および比較例により、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらにより何ら限定されるものではない。尚、特に言及しない限り、以下の各実施例において、「%」とは「重量%」を示す。

【0199】

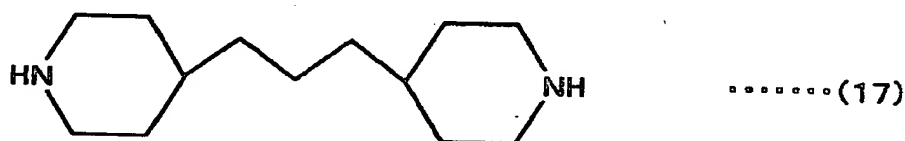
〔実施例1〕

(第1工程)

先ず、温度計、攪拌装置および滴下装置を備えた反応容器に炭酸カリウム71.7g(519mmol)を水75mlに溶解してなる炭酸カリウム水溶液を仕込んだ。次に、この炭酸カリウム水溶液に、一般式(17)

【0200】

【化57】



【0201】

で表される1,3-ジ(4-ピペリジル)プロパン50.0g(238mmol)を室温で添加した。尚、この時点で1,3-ジ(4-ピペリジル)プロパンは上記炭酸カリウム水溶液に溶解せず、攪拌は困難であった。このため、続いて、上記炭酸カリウム水溶液に、DMF(N,N-ジメチルホルムアミド)150mlを添加し、さらに、アリル化剤としてのアリルクロライド40.1g(524mmol)を30分間かけて滴下した。滴下中、発熱が見られたため、上記反応容器を氷水バスに浸け、上記反応容器中の溶液の温度を20℃~25℃に保持し、

その後、同温度で24時間反応させた。続いて、この反応液を、水1Lに投入し、酢酸エチル500mlで2回抽出した。その後、酢酸エチル相を500mlの水と500mlの飽和食塩水とにより洗浄し、無水硫酸マグネシウムを用いて乾燥させた。続いて、溶媒を留去後、142℃～144℃、53.3Paにて減圧蒸留することにより、反応生成物として、一般式(18)

【0202】

【化58】



【0203】

で表される化合物58.7gを得た。該物質の同定は ^1H -NMR並びにガスクロマトグラフィー(GC)により行った。GCの測定には、株式会社島津製作所製のガスクロマトグラフ装置(商品名:GC-17A型ガスクロマトグラフ装置)を使用し、カラムは、J & W Scientific社製のキャピラリーカラム(商品名:DB-1、長さ30m、径0.25mm)を用いた。また、インジェクション温度は250℃であり、カラム温度は200℃～300℃(10℃/分昇温)とした。キャリアガスには、ヘリウム(He)を使用し、その流量は1.0kg/cm²とした。

【0204】

上記反応生成物の ^1H -NMRのチャートを図1に、ガスクロマトグラムを図2にそれぞれ示す。また、上記第1工程における反応を以下に示す。得られた反応生成物、すなわち、上記一般式(18)で表される化合物の収率は85%であった。

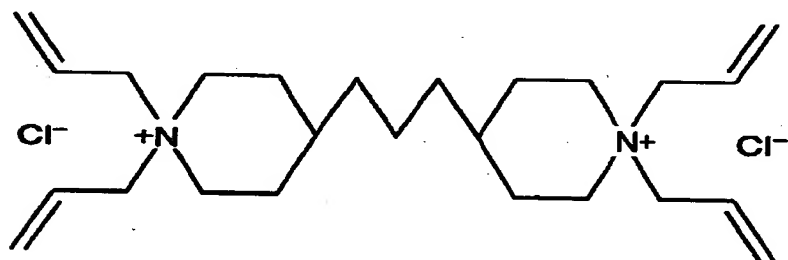
次いで、上記第1工程で得られた反応生成物、すなわち、上記一般式(18)で表される化合物52.3g(180mmol)と、アリル化剤としてのアリルクロライド41.3g(540mmol)と、溶媒としてのアセトン400mlを1Lオートクレーブに仕込み、87℃で72時間反応させた。

【0207】

反応終了後、上記反応液を冷却し、得られた結晶を濾過により取り出し、アセトン1Lで洗浄した。続いて、得られた結晶を真空乾燥することにより、反応生成物76.1gを得た。このようにして得た反応生成物について、 $^1\text{H-NMR}$ を測定することにより、物質の同定を行った。その結果、上記反応生成物が、一般式(19)

【0208】

【化60】



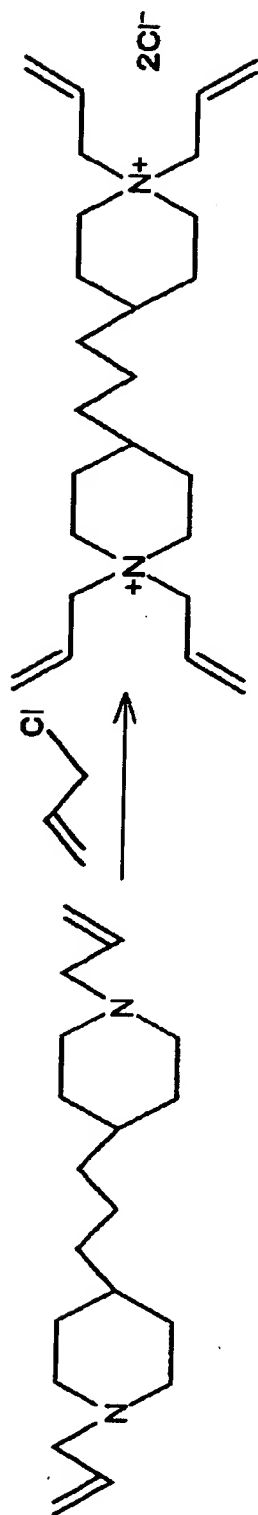
.....(19)

【0209】

で表されるテトラアリルジピペリジルプロバニウムジクロライド、すなわち、本発明にかかる新規な架橋剤であることを確認した。上記反応生成物の $^1\text{H-NMR}$ のチャートを図3に、上記第2工程における反応を以下にそれぞれ示す。得られた反応生成物、すなわち、上記一般式(19)で表されるテトラアリルジピペリジルプロバニウムジクロライドの収率は95%であった。

【 0 2 1 0 】

【 化 6 1 】



【 0 2 1 1 】

〔実施例 2〕

ジアリルジメチルアンモニウムクロライド（単量体）の 6 5 重量%水溶液 8. 3 5 g、含窒素架橋剤としてのテトラアリルジピペリジルプロパニウムジクロライド 1. 6 5 g、アゾ系開始剤としての 2, 2' -アゾビス（2-アミジノプロパン）二塩酸塩（和光純薬工業株式会社製；商品名 V-50）80 mg、および水 0. 6 g を耐圧ガラスビン中で混合して溶解させた。次に、上記耐圧ガラスビンを 5 5℃で 4 時間、続いて 7 5℃で 2 時間加熱し、上記単量体成分の重合反応を行った。

【 0 2 1 2 】

重合反応後、耐圧ガラスビンを冷却して得られた重合反応生成物を取り出した。次いで、該重合反応生成物を 1 0 0 m l のメチルアルコールで 3 回洗浄した後、6 0℃で 1 晩減圧乾燥した。これにより、生成した高分子架橋体の乾燥体を、収率 1 0 0 %で、本発明にかかる前記一般式（1）で表される架橋構造を有する高分子架橋体 A として得た。上記高分子架橋体 A を試料とし、その熱分解温度を前記した方法により測定したところ 3 8 6℃であった。

【 0 2 1 3 】

〔実施例 3〕

実施例 2 で得られた高分子架橋体 A を活性水素（ α -水素原子）を活性化する活性化用触媒として用いたカルボン酸類への環状ヘテロ化合物の付加反応として、アクリル酸のヒドロキシプロピル化反応を行った。

【 0 2 1 4 】

具体的には、温度計、及び攪拌装置等を備えた反応容器に、アクリル酸（カルボン酸類）とプロピレンオキシド（環状ヘテロ化合物、オキシラン化合物）とを、アクリル酸に対するプロピレンオキシドの仕込み量が、モル比で 1. 2 倍となるように仕込んで反応溶液とした。次に、この反応溶液に、実施例 2 で得られた高分子架橋体 A を、アクリル酸に対して 1 0 重量%添加した。その後、該反応液を攪拌しながら、7 0℃で 4 時間反応させることにより、アクリル酸のヒドロキシプロピル化を行った。

【 0 2 1 5 】

反応終了後、上記反応液を濾過し、回収した濾液をガスクロマトグラフィーにより分析した。その結果、アクリル酸の転化率は 77.8% であり、アクリル酸 1 分子にプロピレンオキシドが 1 分子付加した付加体（反応生成物）の選択率は 87.0% であり、アクリル酸 1 分子にプロピレンオキシドが 2 分子付加した付加体（反応副生成物）の選択率は 8.9% であった。尚、反応基質である上記アクリル酸の転化率、及び、反応生成物や反応副生成物の選択率は、以下の定義に従って求めた。

【 0 2 1 6 】

反応基質の転化率 (%)

$$= (\text{消費された反応基質のモル数} / \text{供給した反応基質のモル数}) \times 100$$

反応生成物（または反応副生成物）の選択率 (%)

$$= (\text{反応生成物（または反応副生成物）に転化した反応基質のモル数} / \text{消費された反応基質のモル数}) \times 100$$

上記の結果より、実施例 2 で得られた高分子架橋体 A は、カルボン酸類への環状ヘテロ化合物の付加反応であるアクリル酸のヒドロキシプロピル化反応の触媒として作用することが判った。

【 0 2 1 7 】

〔実施例 4〕

実施例 2 で得られた高分子架橋体 A を用いて、その陰イオン交換能の有無を確認した。具体的には、ビーカー中に約 0.01 N 水酸化ナトリウム水溶液 (pH = 11.83, 24℃) 10 ml および上記高分子架橋体 A を 200 mg 仕込み、30 分間攪拌した。その結果、ビーカー中の水溶液の pH は 11.46 (23℃) に下がった。これは、上記高分子架橋体 A のアニオンである塩化物イオンと、上記水酸化ナトリウム水溶液中のアニオンである水酸化物イオンとが交換し、結果として pH が下がったものである。以上の結果から、上記高分子架橋体 A は、陰イオン交換能を有することが明らかとなった。

【 0 2 1 8 】

〔実施例 5〕

ジアリルジメチルアンモニウムクロライドとジアリルアミン塩酸塩との含有率（モル比）が約 70 : 30 で、かつ、その分子量が約 15 万の線状の高分子共重合体（高分子化合物の前駆体）を固形分として 42% 含んでなる 0.3 重量% 水酸化ナトリウム水溶液 119.0 g と、8.2% 水酸化ナトリウム水溶液 47.5 g とを混合し、pH 12.5 の高分子化合物前駆体水溶液を調製した。尚、該高分子化合物前駆体水溶液中において上記線状の高分子共重合体は、水酸化ナトリウムによりアルカリ中和されている。

【0219】

続いて、温度計、いかり型攪拌翼、及び及び還流冷却器を備えた容量 1 L のセパラブルフラスコに、分散媒（不活性有機溶媒）としてのトルエン 500 ml、懸濁剤としてのソルビタンモノパルミテート 1.25 g、および沈澱防止剤としてのエチルセルロース 1.25 g を仕込んだ。そしていかり型攪拌翼を回転数 200 rpm で回転させながら、上記高分子化合物前駆体水溶液を分散媒中に穏やかに混合・懸濁（分散）して懸濁液を調製し、40℃で1時間保持した。続いて、この懸濁液に、架橋剤としてのエピクロロヒドリン 4.52 g を1時間かけて滴下後、90℃に昇温して4時間反応させた。

【0220】

続いて、容器中の反応液を冷却し、トルエンをデカンテーションにて除去した後、濾過することにより、ポリマービーズを得た。得られたポリマービーズは、メタノール（極性溶媒）600 ml で3回洗浄した後、60℃で1晩減圧乾燥した。これにより、3級アミン架橋体としての高分子架橋体 B の乾燥体 46.0 g を得た。

【0221】

次いで、この高分子架橋体 B の乾燥体 5 g とメタノール 31.8 g とを 100 ml の 4 つ口フラスコに投入し、上記高分子架橋体 B の乾燥体をメタノールにて 30 分間膨潤させた。続いて、この膨潤した高分子架橋体 B に 4 級化剤としてのヨウ化メチル 13.6 g をゆっくり滴下し、上記 4 つ口フラスコ内の温度を 45℃に6時間保持することにより、上記高分子架橋体 B における架橋部位の 3 級アミンの 4 級化反応を行った。

【 0 2 2 2 】

反応終了後、上記4つ口フラスコ内の反応液を濾過することによりポリマービーズを取り出し、該ポリマービーズをメタノール100mlで3回洗浄した後、60℃で1晩減圧乾燥することにより、本発明にかかる前記一般式(2)で表される架橋構造を有する高分子架橋体Cとして、前記高分子架橋体Bを4級化してなる高分子架橋体7.5gを得た。元素分析のC/N比より、3級アミンのメチル化が確認された。また、上記高分子架橋体Cを試料とし、その熱分解温度を前記した方法により測定したところ312℃であった。

【 0 2 2 3 】

〔実施例6〕

実施例5で得られた高分子架橋体Cを活性化用触媒として用いて、実施例3と同様にしてアクリル酸のヒドロキシプロピル化反応を行った。その結果、アクリル酸の転化率は61.6%であり、アクリル酸1分子にプロピレンオキシドが1分子付加した付加体(反応生成物)の選択率は82.4%であり、アクリル酸1分子にプロピレンオキシドが2分子付加した付加体(反応副生成物)の選択率は14.7%であった。

【 0 2 2 4 】

これにより、実施例5によって得られた高分子架橋体Cは、カルボン酸への環状ヘテロ化合物の付加反応である、アクリル酸のヒドロキシプロピル化反応の触媒として作用することが判った。

【 0 2 2 5 】

〔実施例7〕

実施例5で得られた高分子架橋体Cを用いて、その陰イオン交換容量を測定した。陰イオン交換容量の測定は、一般的なイオン交換容量の測定方法に従って行われた。測定の結果、高分子架橋体Cの陰イオン交換容量は約0.68meq/ml(C1型水膨潤体積を基準)であることが判った。以上の結果から、上記高分子架橋体Cは、陰イオン交換能を有することが明らかとなった。

【 0 2 2 6 】

〔実施例8〕

実施例 2 において、ジアリルジメチルアンモニウムクロライドの 65 重量%水溶液の使用量を 8.35 g から 9.15 g に変更すると共に、テトラアリルジピペリジルプロバニウムジクロライドの使用量を 1.65 g から 0.85 g に変更し、イオン交換水の使用量を 0.6 g から 2.36 g に変更した以外は、実施例 2 と同様の反応・操作を行って、本発明にかかる前記一般式 (1) で表される架橋構造を有する高分子架橋体 D を合成した。

【 0 2 2 7 】

得られた高分子架橋体 D を 3%炭酸水素ナトリウム水溶液 300 g で 3 回洗浄した後、同量のイオン交換水で 3 回洗浄することにより、カウンターアニオンを塩素イオンから炭酸水素イオンに置換した高分子架橋体 E として得た。

【 0 2 2 8 】

〔実施例 9〕

実施例 8 で得られた高分子架橋体 E を活性水素含有化合物の活性化用触媒として用いた、水への環状ヘテロ化合物の付加反応である、エチレンオキシドの水和反応を行なった。

【 0 2 2 9 】

具体的には、温度計、ガス供給管および攪拌装置等を備えたオートクレーブに、イオン交換水 20 g (活性水素含有化合物) と、上記高分子架橋体 E の水膨潤体 2.6 ml とを仕込んだ。次に、オートクレーブを密閉し、窒素ガスで加圧した後、内温を 120℃ に昇温させた。次いで、内容物を攪拌しながらエチレンオキシド (環状ヘテロ化合物) 4.9 g を、ガス供給管を介して導入した。その後、該反応液を攪拌しながら、120℃ でさらに 2 時間熟成させることにより、エチレンオキシドの水和反応を行った。

【 0 2 3 0 】

反応終了後、オートクレーブを冷却し、反応溶液を濾過し、濾液を GC により分析した。その結果、エチレンオキシドの転化率は 99.9% であり、エチレングリコールの選択率は 94.2% であった。

【 0 2 3 1 】

上記の結果により、実施例 8 で得られた高分子架橋体 E は、水への環状ヘテロ

化合物の付加反応であるエチレンオキシドの水和反応の触媒として作用することが判った。

【 0 2 3 2 】

【発明の効果】

以上のように、本発明にかかる高分子架橋体は、3級アミンおよび／または4級アンモニウム塩を含有する高分子架橋体であって、前記一般式(1)または一般式(2)で表される、4級アンモニウム塩構造を含む架橋構造を少なくとも1つ有する新規な高分子架橋体である。上記の高分子架橋体は、その架橋構造、より具体的には、その架橋部位の4級アンモニウム塩構造により、優れた耐熱分解性が付与されている。従って、高分子架橋体が有する3級アミンや、4級アンモニウム塩等の脱離(熱分解)を防ぐことができる。

【 0 2 3 3 】

上記高分子架橋体は、例えば、イオン交換反応におけるイオン交換物質として、また、活性水素を活性化する反応における活性化用触媒として、好適に使用される。また、耐熱分解性に優れているため、幅広い温度条件下で長期間にわたり好適に使用可能となるという効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の実施例 1 における第 1 工程で得られた反応生成物の $^1\text{H-NMR}$ のチャートである。

【図 2】

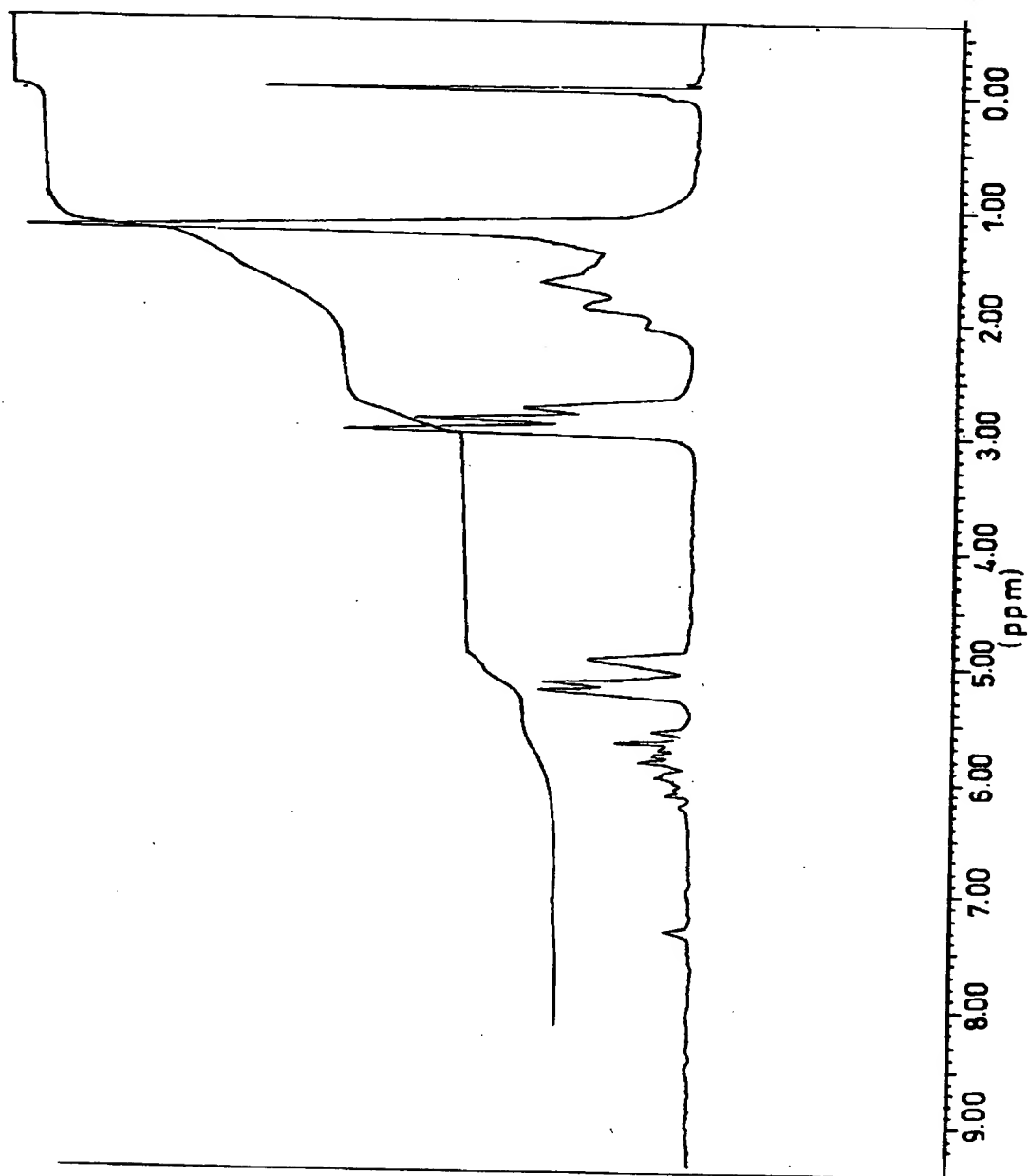
上記反応生成物のガスクロマトグラムである。

【図 3】

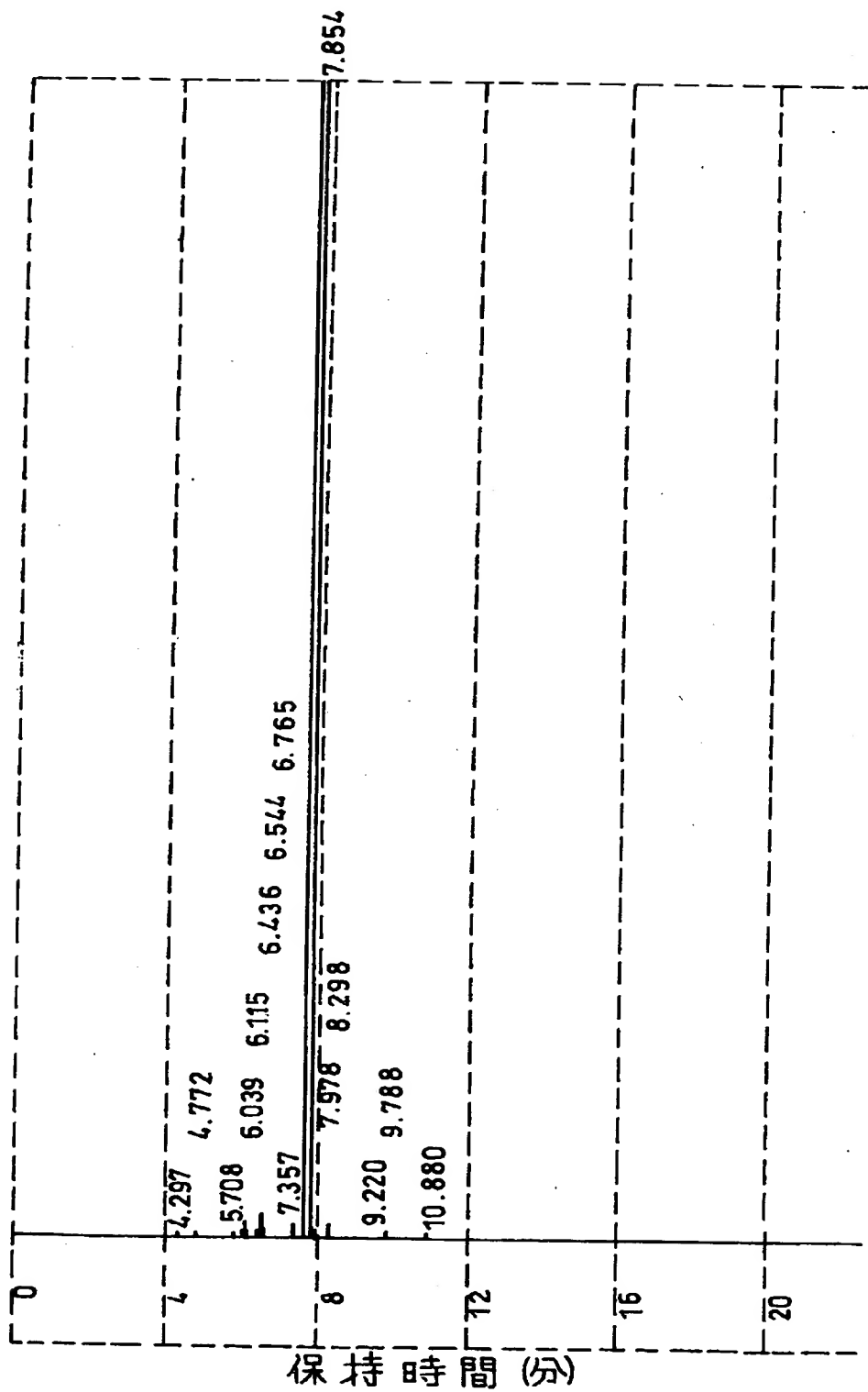
本発明の実施例 1 における第 2 工程で得られた反応生成物の $^1\text{H-NMR}$ のチャートである。

【書類名】 図面

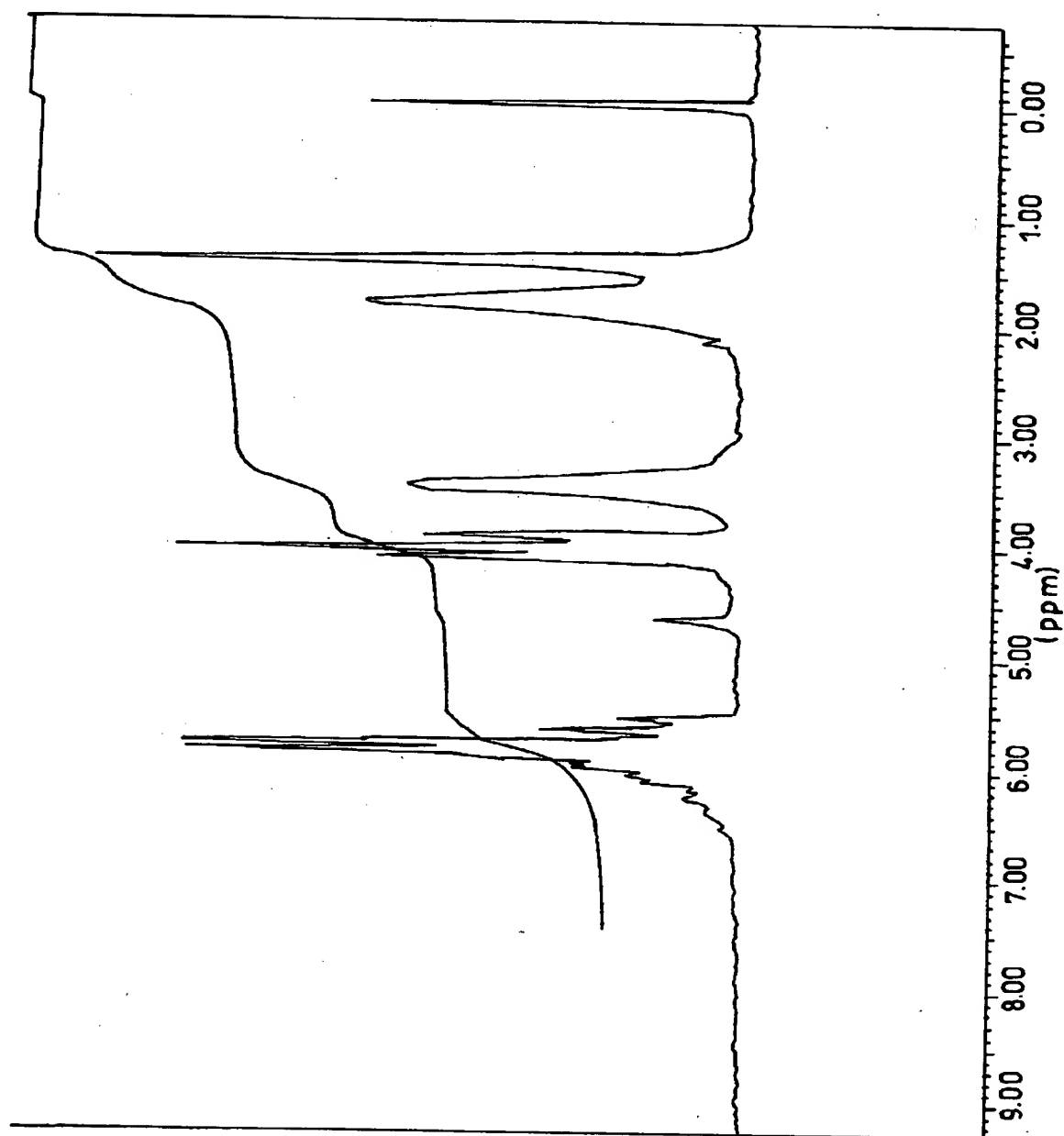
【図1】



【図2】



【図3】



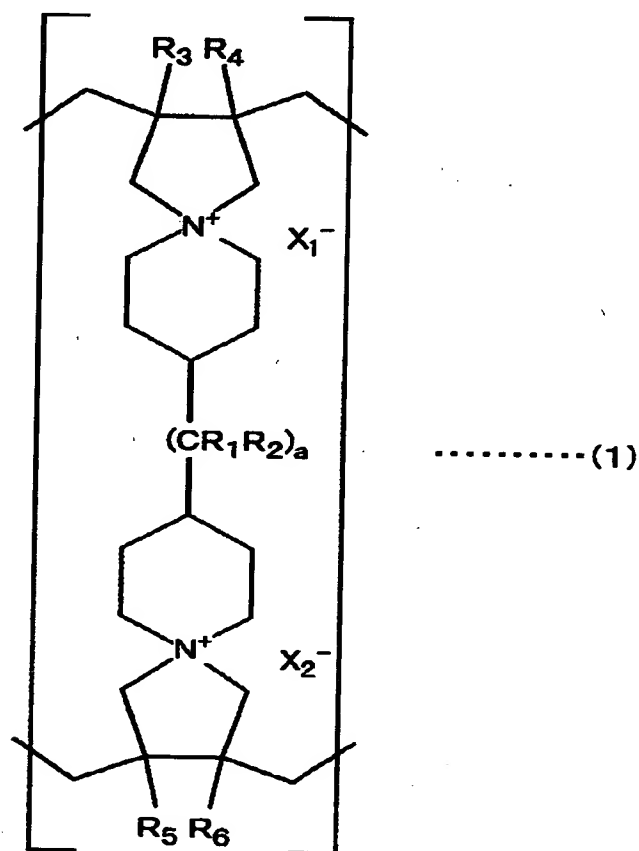
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 4級アンモニウム塩構造を含む架橋構造を有し、3級アミンおよび／または4級アンモニウム塩を含有する耐熱分解性に優れた新規な高分子架橋体を提供する。

【解決手段】 本発明にかかる高分子架橋体は、3級アミンおよび／または4級アンモニウム塩を含有する高分子架橋体であって、一般式(1)

【化62】



(式中、 R_1 および R_2 は各繰り返し単位内並びに各繰り返し単位毎にそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基、または水酸基を表し、 R_3 、 R_4 、 R_5 、および R_6 はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、メチル基、またはエチル基を表し、 X_1^- および X_2^- はハロゲン化物イオンまたは有機酸、無機酸のアニオンを表し、 a は0～10の整数を表す)で表される架橋構造を有している。上記高分子架橋体は、例えば、イオン交換反

応におけるイオン交換物質として、また、活性水素を活性化する反応における活性化用触媒として、好適に使用される。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004628]

1. 変更年月日 1991年 6月11日
[変更理由] 名称変更
住 所 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
氏 名 株式会社日本触媒
2. 変更年月日 2000年12月 6日
[変更理由] 住所変更
住 所 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
氏 名 株式会社日本触媒